ISSN 1028-0960

Номер 2

Февраль 2023

ПОВЕРХНОСТЬ

Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования

www.sciencejournals.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 2, 2023

Исследование зависимости выхода нейтронов и протонов DD-реакции из Ti и CVD-алмаза от угла поворота мишени

М. А. Негодаев, А. С. Русецкий, К. В. Шпаков, А. Ф. Попович, В. И. Цехош, В. Н. Амосов, Н. Б. Родионов, К. К. Артемьев, С. А. Мещанинов, Д. А. Скопинцев 3

Влияние низкоэнергетической ионной бомбардировки на текстуру и микроструктуру пленок Pt

Р. В. Селюков, В. В. Наумов, М. О. Изюмов, С. В. Васильев, Л. А. Мазалецкий 9

О влиянии магнито-импульсной обработки на структуру поверхности и магнитные свойства ленточных аморфных сплавов Fe(Ni, Cu)(SiB)

М. Н. Шипко, Т. П. Каминская, М. А. Степович, А. А. Вирюс, А. И. Тихонов 17

Ядерно-физическое исследование состава поверхностных слоев быстро затвердевших фольг сплава Al–Mg–Li–Sc–Zr после термообработки

И. А. Столяр, В. Г. Шепелевич, И. И. Ташлыкова-Бушкевич, E. Wendler 23

Влияние флуенса электронов на концентрацию центров окраски в полых частицах оксида алюминия

В. Ю. Юрина, А. Н. Дудин, В. В. Нещименко, М. М. Михайлов 33

Структурно-фазовые изменения в концентрированных твердых растворах системы V–Nb–Ta–Ti, облученных ионами гелия

В. В. Углов, С. В. Злоцкий, М. М. Белов, А. Е. Рыскұлов, Jin Ke, И. А. Иванов, А. Е. Курахмедов, Д. А. Мустафин, Ә. Д. Сапар, Е. В. Бихерт 40

Изучение влияния полимер-коллоидного бурового раствора на поровое пространство пород

В. А. Кузьмин, Н. А. Скибицкая 49

О динамике развития и результатах действия электрического разряда в водной среде

А. В. Хлюстова, Н. А. Сироткин, А. В. Агафонов, М. А. Степович, М. Н. Шипко 57

Особенности взаимодействия атомов инертных газов низкой энергии с метильными группами на поверхности материалов с ультранизкой диэлектрической проницаемостью

А. А. Соловых, А. А. Сычева, Е. Н. Воронина 63

О равновесных конфигурациях заряженных ионов в планарных системах с круговой симметрией

Э. Г. Никонов, Р. Г. Назмитдинов, П. И. Глуховцев 71

Использование кристаллов с асимметричной геометрией отражения для измерения параметров электронных пучков

А. В. Бердниченко, И. Е. Внуков, Ю. А. Гопонов, Ю. Такабайаши 77

Сравнение результатов моделирования и измерений интерферограмм когерентного переходного излучения

Д. А. Шкитов, М. М. Токтаганова, Г. А. Науменко, М. В. Шевелев 88

Энергетические спектры атомов водорода, отраженных от поверхности вольфрама

В. С. Михайлов, П. Ю. Бабенко, Д. С. Тенсин, А. Н. Зиновьев 95

Комплексное исследование твердых урансодержащих материалов для целей ядерной криминалистики

А. В. Жуков, А. В. Кучкин, К. Д. Жижин, А. С. Бабенко, Ю. А. Комаров, В. А. Стебельков 102

Contents

No. 2, 2023

Investigation of the Dependence of the Yield of Neutrons and Protons of the DD Reaction from Ti and CVD Diamond on the Target Rotation Angle
M. A. Negodaev, A. S. Rusetskii, K. V. Shpakov, A. F. Popovich, V. I. Tsekhosh, V. N. Amosov, N. B. Rodionov, K. K. Artemev, S. A. Meshaninov, D. A. Skopintsev 3

Influence of Low-Energy Ion Bombardment on the Texture and Microstructure of Pt Films
R. V. Selyukov, V. V. Naumov, M. O. Izyumov, S. V. Vasilev, L. A. Mazaletskiy 9

On the Effect of Magnetic Pulsed Treatment on the Surface Structure and MagneticProperties of Tape Amorphous Alloys Fe(Ni, Cu)(SiB)
M. N. Shipko, T. P. Kaminskaya, M. A. Stepovich, A. A. Viryus, A. I. Tikhonov 17

Nuclear Physical Study of the Composition of Near-Surface Layers of Rapidly Solidified Foils of Al–Mg–Li–Sc–Zr Alloy after Thermal Treatment
I. A. Stoliar, V. G. Shepelevich, I. I. Tashlykova-Bushkevich, E. Wendler 23

Effect of Electron Fluence on the Concentration of Color Centers in Aluminum Oxide Hollow Particles
V. I. Iurina, A. N. Dudin, V. V. Neshimenko, M. M. Mikhailov 33

Structural and Phase Changes in Concentrated Solid Solutions of the V–Nb–Ta–Ti System Irradiated with Helium Ions
V. V. Uglov, S. V. Zlotski, M. M. Belov, A. E. Ryskulov, Jin Ke, I. A. Ivanov, A. E. Kurakhmedov, D. A. Mustafin, A. D. Sapar, Y. V. Bikhert 40

Studying the Influence of Polymer-Colloid Drilling Fluid on the Pore Space of Rocks
V. A. Kuzmin, N. A. Skibitskaya 49

On the Dynamics of Development and the Results of the Action of Electric Discharge in the Aquatic Environment
A. V. Khlyustova, N. A. Sirotkin, A. V. Agafonov, M. A. Stepovich, M. N. Shipko 57

Peculiarities of Interaction of Low-Energy Noble Gas Atoms with Methyl Groups on the *Low-K*-Surface
A. A. Solovykh, A. A. Sycheva, E. N. Voronina 63

On Equilibrium Configurations of Charged Ions in Planar Systems with Circular Symmetry
E. G. Nikonov, R. G. Nazmitdinov, P. I. Glukhovtsev 71

The Use of Crystals with an Asymmetric Reflection Geometry to Measure the Parameters of Electron Beams
A. V. Berdnichenko, I. E. Vnukov, Y. A. Goponov, Y. Takabayashi 77

Comparison of the Results of Simulation and Measurements of Interferograms of Coherent Transition Radiation
D. A. Shkitov, M. M. Toktaganova, G. A. Naumenko, M. V. Shevelev 88

Energy Spectra of Hydrogen Atoms Reflected from a Tungsten Surface
V. S. Mikhailov, P. Yu. Babenko, D. S. Tensin, A. N. Zinoviev 95

Integrated Study of Solid Uranium-Containing Materials for the Purposes of Nuclear Forensics
A. V. Zhukov, A. V. Kuchkin, K. D. Zhizhin, A. S. Babenko, Y. A. Komarov, V. A. Stebelkov 102

УДК 539.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЫХОДА НЕЙТРОНОВ И ПРОТОНОВ DD-РЕАКЦИИ ИЗ Ti И CVD-АЛМАЗА ОТ УГЛА ПОВОРОТА МИШЕНИ

© 2023 г. М. А. Негодаев[a], А. С. Русецкий[a, *], К. В. Шпаков[a], А. Ф. Попович[a], В. И. Цехош[a], В. Н. Амосов[b], Н. Б. Родионов[b], К. К. Артемьев[b], С. А. Мещанинов[b], Д. А. Скопинцев[b]

[a]Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991 Россия

[b]Частное учреждение "ИТЭР-Центр", Москва, 123182 Россия

*e-mail: ruseckijas@lebedev.ru

Поступила в редакцию 26.06.2022 г.
После доработки 15.08.2022 г.
Принята к публикации 15.08.2022 г.

На ионном ускорителе ГЕЛИС исследована зависимость выхода продуктов ядерной DD-реакции (нейтронов и протонов) от угла поворота мишеней из Ti и CVD-алмаза относительно оси пучка ионов D^+ с энергиями $E \le 35$ кэВ. Детектирование нейтронов проводили двумя независимыми методами: пропорциональными счетчиками, наполненных ^{3}He, и сцинтилляционным детектором с кристаллом стильбена. Детектирование протонов выполнено с помощью алмазного детектора. Детекторы располагали сбоку и позади мишени. Мишень CVD-алмаза имела поликристаллическую структуру и текстуру с ориентацией зерен (100). Кристаллическая структура титановой мишени была однородна и изотропна. Измерения показали зависимость потока нейтронов, зарегистрированного детекторами, от ориентации мишени из текстурированного CVD-алмаза в пучке ионов дейтерия с энергиями 25 и 30 кэВ. Выход протонов из мишени CVD-алмаза показал зависимость от угла поворота мишени при энергии ионов дейтерия 25 кэВ. Для мишени из Ti подобные эффекты не были обнаружены. Ориентационная зависимость выхода нейтронов и протонов из текстурированного алмаза объясняется эффектом каналирования ионов дейтерия в его структуре.

Ключевые слова: выход DD-реакции, взаимодействие нейтронов с веществом, ускоритель ионов, детектор нейтронов, CVD-алмаз.

DOI: 10.31857/S1028096023020073, **EDN:** DSKWEQ

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие пучка ионов дейтерия с неподвижными мишенями, обогащенными дейтерием, были исследованы в [1–14] на ионном ускорителе ГЕЛИС [15], который позволяет создавать пучок ионов с небольшими (<1%) угловыми и энергетическими разбросами. Например, в работе [6] исследован выход нейтронов в DD-реакции:

$$D + D \rightarrow n(2.45\ \text{МэВ}) + {}^3\text{He}(0.8\ \text{МэВ}), \qquad (1)$$

при облучении поликристаллической текстурированной мишени из CVD-алмаза (алмаза, полученного методом химического осаждения из газовой фазы) [16] пучком ионов D^+ с энергией около 20 кэВ. Мишень была предварительно насыщена дейтерием путем электролиза. В [6] была обнаружена зависимость выхода нейтронов (продуктов DD-реакций) от ориентации мишени из дейтерированного поликристаллического CVD-алмаза относительно пучка ионов дейтерия. Авторы предположили, что наблюдаемое увеличение выхода нейтронов в направлении пучка ионов связано как с эффектами экранирования, так и с каналированием ионов дейтерия в направлениях, задаваемых структурой мишени. Экспериментальные данные по усилению выхода нейтронов из CVD-алмаза были подтверждены модельными расчетами [7], которые проводили с использованием компьютерного кода BCM 2.0 [17, 18]. Моделирование показало, что плотность потока ионов внутри кристалла периодически достигает максимума – это так называемый эффект увеличения плотности потока ионов [19]. Также в результате моделирования было выявлено, что для параллельного пучка ионов D^+ в результате их каналирования выход DD-реакции возрастает в 2.2 раза вследствие эффекта увеличения плотности потока ионов внутри кристалла. В работе [20] исследовано прохождение нейтронов от источника ^{252}Cf через текстурированный CVD-алмаз. Измерения показали зависимость потока нейтронов, падающих на детектор, от ориентации мишени. Возможное объяснение эффекта – каналирование нейтронов в текстурированном CVD-алмазе.

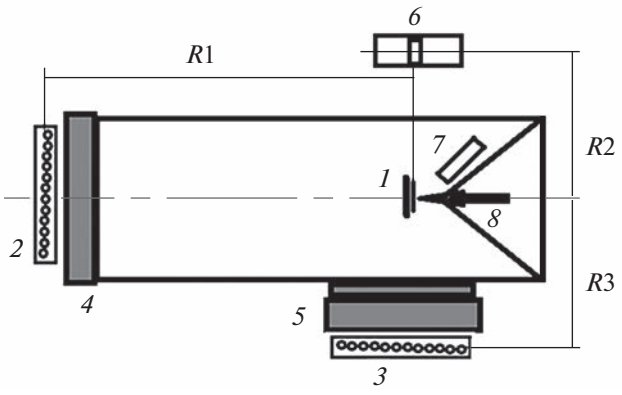

Рис. 1. Схема эксперимента: *1* – мишень на держателе, охлаждаемом водой; *2* и *3* – нейтронные детекторы на основе 12 ^{3}He-счетчиков, *4* и *5* – радиаторы из оргстекла толщиной 7 и 10 см соответственно; *6* – сцинтилляционный детектор нейтронов; *7* – алмазный детектор заряженных частиц; *8* – ионный пучок. Расстояния от мишени до детекторов $R1 = 100$, $R2 = 45$, $R3 = 40$ см.

В настоящей работе продолжены исследования по выяснению роли каналирования ионов в протекании DD-реакции в кристаллических структурах с использованием различных детекторов для регистрации продуктов DD-реакции.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для измерения выхода нейтронов реакции ядерного синтеза (1) при низких энергиях ионов ($E \le 35$ кэВ) в дейтерированных кристаллических структурах на ионном пучке установки ГЕЛИС были использованы детекторы нейтронов на основе газовых счетчиков СНМ-18, заполненных ^{3}He (далее ^{3}He-счетчики) и радиаторами из оргстекла (2 группы по 12 счетчиков в каждой), и сцинтилляционный детектор с кристаллом стильбена (диаметром 4 см, высотой 4 см). Радиаторы из оргстекла имели толщину 7 и 10 см для групп ^{3}He-счетчиков, расположенных на расстоянии 100 и 45 см от мишени соответственно. Калибровка детектора на основе ^{3}He-счетчиков была проведена с использованием источника нейтронов ^{252}Cf, детектор с кристаллом стильбена тестировали на нейтронном DD-генераторе. Детектор нейтронов на основе стильбена имеет систему разделения сигналов от нейтронов и от γ-квантов по форме импульса.

Для регистрации заряженных частиц использовали алмазный детектор с диаметром входного окна 3 мм, расположенный в 4.5 см от мишени. Перед проведением экспериментов выполняли процедуру калибровки энергетической шкалы измерительного тракта алмазного спектрометра. Для калибровки использовали источники α-частиц (^{226}Ra, ^{241}Am), набор источников ОСИКЭ (^{137}Cs, ^{207}Bi) и прецизионный генератор импульсов. Результаты калибровки представлены в [21]. Поскольку разные детекторы калибровали в различных условиях, то их показания можно сравнивать только качественно.

Схема эксперимента приведена на рис. 1. В качестве мишеней использовали Ti и CVD-алмаз. В отличие от работы [6], мишени предварительно не дейтерировали. Мишени располагали на поворотном держателе, представляющем собой калориметрическую ячейку, охлаждаемую непрерывным потоком воды. Расход воды и ее температуру на входе и выходе держателя мишени непрерывно записывали. В каждой серии измерений на ускорителе выставляли определенное ускоряющее напряжение, энергия пучка E определяется значением ускоряющего напряжения источника питания фирмы Spellman и источником питания разряда ионного источника, который определяет разброс ионов по энергии $\Delta E < 300$ эВ, ток пучка непрерывно контролировали. Время одного измерения составляло 20 мин. Диаметр пучка на мишени при угле поворота мишени $\beta = 0°$ (мишень перпендикулярна пучку) равнялся 6 мм. Выделяемая пучком мощность на мишени в период проведения исследований не превышала 10 Вт. Измерение мощности пучка, выделяемой на мишени, позволило оценить температуру мишеней для каждого измерения. В результате расчетов в программе ANSYS [22] с учетом используемой в эксперименте конструкции и конструкционных материалов калориметрической ячейки, в которую устанавливали мишени, было показано, что температура алмазной мишени при изменении мощности пучка от 5 до 10 Вт меняется от 30 до 38°C, а температура мишени из Ti – от 98 до 173°C.

Выход нейтронов DD-реакции (1) определяли по формуле $Y_{DD} = n_n/(I_D S)$, где n_n – поток нейтронов от мишени в 4π ср, I_D – средний ток ионов D^+ (в ион/с), S – площадь мишени под пучком, β – угол падения пучка на мишень. Для удобства расчетов и сравнения при $\beta = 0°$ было принято $S = 1$. Поток нейтронов от мишени в 4π ср определяли по формуле $n_n = (n_{fg} - n_{bg})/\varepsilon_n$, где n_{fg} и n_{bg} – средний счет нейтронного детектора в рабочем и фоновом сеансе соответственно, ε_n – эффективность нейтронного детектора.

Выход протонов за один сеанс определяли по формуле $Y_p = N_p/(I_D t \varepsilon_p S)$, где N_p – число событий под протонным пиком, t – время измерения, ε_p – эффективность алмазного детектора, S – площадь мишени под пучком. Для удобства расчетов, как и ранее, при $\beta = 0°$ было принято $S = 1$. Измерения показали, что фоновый счет протонов равен нулю.

Выход нейтронов по сцинтилляционному детектору определяли с учетом его эффективности регистрации DD-нейтронов по процедуре аналогичной детектору с ^{3}He-счетчиком.

Расположение детекторов позволяло измерять выход нейтронов в направлениях вдоль пучка и поперек пучка и сравнивать их.

Детектирование протонов DD-реакции:

$$D + D \rightarrow p(3\ \text{МэВ}) + T(1\ \text{МэВ}), \qquad (2)$$

осуществляли с помощью алмазного детектора, расположенного на поворотном устройстве на расстоянии 4.5 см от мишени, под углом 45° к направлению пучка ионов.

Измерение при каждом выбранном ускоряющем напряжении и угле поворота мишени начиналось спустя некоторое время (в зависимости от энергии пучка) после включения пучка, по достижении равномерного насыщения поверхности мишени дейтерием. Тогда счет детекторов стабилизировался и зависел только от тока пучка. Измерения выделяемой мощности и расчеты температуры мишени позволяют предполагать, что концентрация дейтерия в поверхностном слое мишени при определенной энергии ионов после достижения насыщения менялась незначительно и эти изменения не оказывали большого влияния на изменения выхода продуктов DD-реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проверки влияния каналирования ионов дейтерия на протекание DD-реакции были проведены измерения зависимости выхода DD-нейтронов из мишеней Ti и CVD-алмаза от угла поворота мишени.

На рис. 2 приведены зависимости выхода нейтронов от угла поворота Ti мишени при энергии ионов 25, 30 и 35 кэВ. Для титановой мишени выход нейтронов почти не зависит от угла поворота мишени.

На рис. 3 приведены зависимости выхода нейтронов от угла поворота мишени CVD-алмаза при энергии ионов 25, 30 и 35 кэВ. При энергии 25 кэВ (рис. 3а) зависимость выхода нейтронов от угла поворота мишени сильная. Это можно объяснить каналированием ионов дейтерия в текстурированной мишени. Также обнаружена анизотропия выхода нейтронов вдоль и поперек направления пучка (особенно при нормальном падении пучка). Возможно, это объясняется каналированием нейтронов – продуктов DD-реакции – в CVD-алмазе. При энергии ионов пучка 30 кэВ (рис. 3б) эта зависимость от угла менее выражена.

С ростом энергии дейтронов до 35 кэВ зависимость выхода нейтронов от угла β в диапазоне 0°–

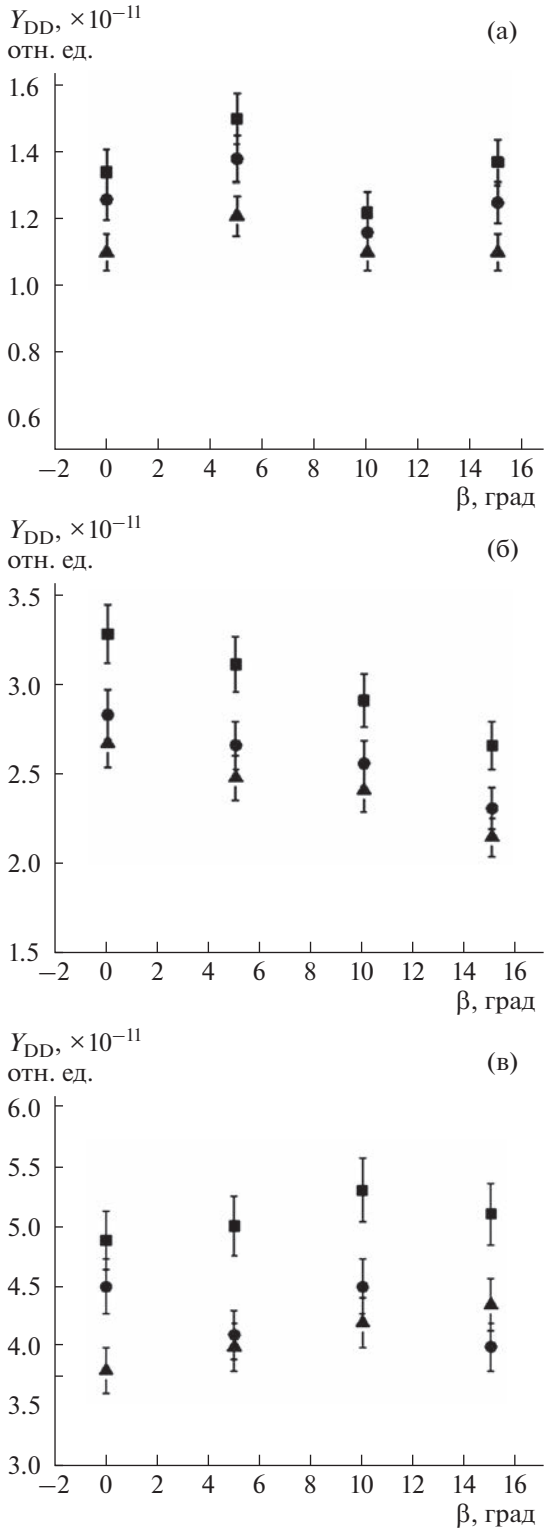

Рис. 2. Зависимость выхода DD-нейтронов от угла поворота мишени из Ti, измеренная с помощью детектора на основе ^{3}He-счетчиков вдоль направления пучка (■) и перпендикулярно направлению пучка (●) и с помощью сцинтилляционного детектора перпендикулярно пучку (▲). Энергия и ток пучка составляли 25 кэВ, 210 мкА (а); 30 кэВ, 220 мкА (б); 35 кэВ, 280 мкА (в). Угол β = 0° соответствует положению мишени перпендикулярно направлению пучка дейтронов.

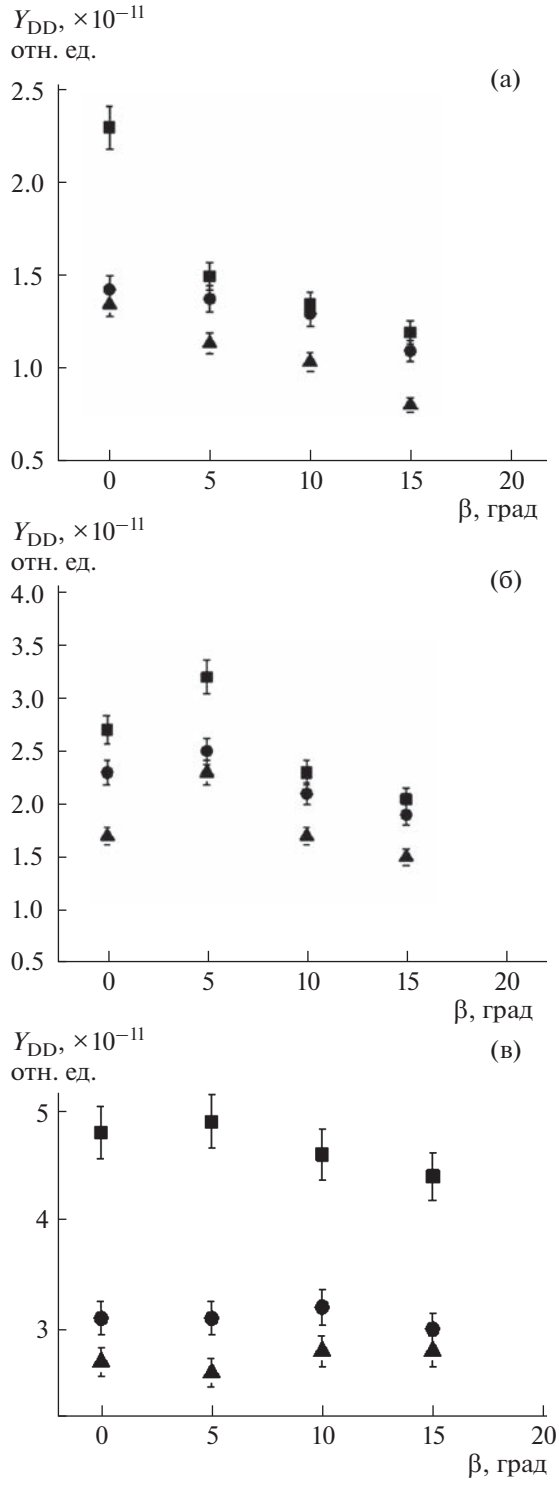

Рис. 3. Зависимость выхода DD-нейтронов от угла поворота мишени из CVD-алмаза, измеренная с помощью детектора на основе ^{3}He-счетчиков вдоль направления пучка (■) и перпендикулярно направлению пучка (●) и с помощью сцинтилляционного детектора перпендикулярно пучку (▲). Энергия и ток пучка составляли 25 кэВ, 60 мкА(а); 30 кэВ, 70 мкА (б); 35 кэВ, 100 мкА (в). Угол β = 0° соответствует положению мишени перпендикулярно направлению пучка дейтронов.

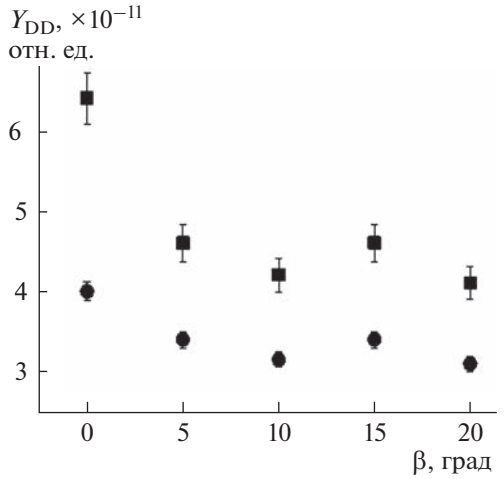

Рис. 4. Зависимость выхода нейтронов и протонов DD-реакции от угла поворота мишени CVD-алмаза, измеренная с помощью сцинтилляционного детектора перпендикулярно пучку (■) и с помощью алмазного детектора в направлении, противоположном пучку (●). Энергия и ток пучка составляли 25 кэВ и 20 мкА соответственно. Угол β = 0° соответствует положению мишени перпендикулярно направлению пучка дейтронов.

15° пропала, но анизотропия выхода нейтронов вдоль и поперек направления пучка от угла поворота мишени сохранилась (рис. 3в).

На рис. 4 показаны зависимости выхода нейтронов и протонов, измеренных сцинтилляционным и алмазным детекторами соответственно, от угла поворота мишени CVD-алмаза при энергии ионов 25 кэВ и токе пучка 20 мкА. Видна четкая зависимость выхода продуктов DD-реакции от угла поворота мишени.

Такие эффекты анизотропии выхода нейтронов и его зависимость от угла поворота мишени в случае поликристаллического текстурированного CVD-алмаза можно объяснить его структурой. Структура CVD-алмаза существенно неоднородна и анизотропна. На рис. 5 приведены изображение поверхности скола CVD-алмаза в электронном микроскопе QUANTA 650 FEG (рис. 5а) и изображение ростовой поверхности образца CVD-алмаза, полученное с помощью оптического микроскопа Nikon Eclipse L200N (рис. 5б). Кристаллиты CVD-алмаза растут в виде колонн, ориентированных перпендикулярно поверхности алмазной пленки, причем с увеличением толщины пленки поперечный размер колонн увеличивается. Размер кристаллитов возрастает от ~1 мкм в сильно дефектном слое вблизи подложки до десятков и до сотен мкм на противоположной, более совершенной, ростовой стороне (которая обращена к пучку). Кроме того, на ростовой поверхности все кристаллы имеют четкую текстуру с ориентацией

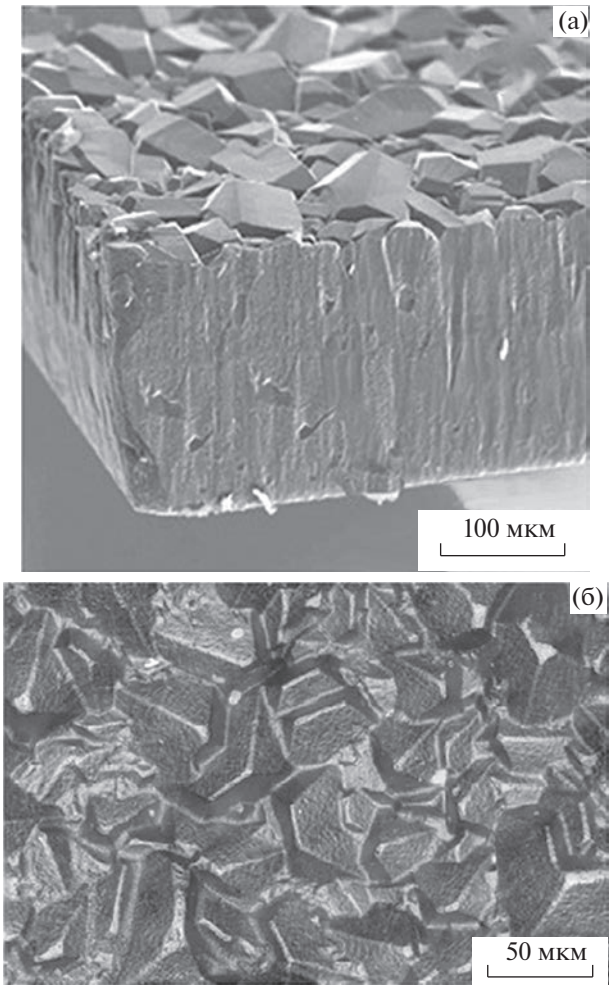

Рис. 5. Изображение поверхности скола (а) и ростовой поверхности (б) образца CVD-алмаза.

зерен (100). Часть ионов дейтерия при нормальном падении, попадая в каналы на мишени (в границах зерен и в самих зернах), имеют пробеги значительно больше, чем при других углах. Это приводит к большей вероятности протекания DD-реакции и большему выходу нейтронов. Таким образом, при повороте мишени выход нейтронов постепенно падает. Кроме того, сами нейтроны могут попадать в многочисленные каналы CVD-алмаза и, многократно рассеиваясь, двигаются в направлении, задаваемом структурой мишени (преимущественный выход вдоль пучка дейтронов). Это может объяснить анизотропию выхода нейтронов вдоль и поперек направления пучка. С ростом энергии дейтронов характер зависимости выхода нейтронов от угла поворота мишени становится менее выраженным, что, возможно, связано с постепенной деградацией (распылением и аморфизацией) поверхности CVD-алмаза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерения выхода продуктов DD-реакции, проведенных независимыми методами – ^{3}He-счетчиками и сцинтилляционным детектором – показали зависимость попавшего на детектор потока нейтронов от ориентации мишени из текстурированного CVD-алмаза в пучке ионов дейтерия. Для изотропных образцов Ti подобные эффекты не наблюдали. Возможное объяснение эффекта – это каналирование ионов дейтерия и нейтронов в каналах текстурированного CVD-алмаза.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.В. Огинову и С.А. Мовчуну за помощь в проведении экспериментов и О.Д. Далькарову за полезные обсуждения проблем, затронутых в статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bagulya A.V., Dalkarov O.D., Negodaev M.A. et al.* // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2012. V. 39. P. 247. https://www.doi.org/10.3103/S1068335612090011
2. *Bagulya A.V., Dalkarov O.D., Negodaev M.A. et al.* // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2012. V. 39. P. 325. https://www.doi.org/10.3103/S1068335612120019
3. *Bagulya A.V., Dalkarov O.D., Negodaev M.A. et al.* // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2013. V. 40. P. 282. https://www.doi.org/10.3103/S1068335613100023
4. *Bagulya A.V., Dalkarov O.D., Negodaev M.A. et al.* // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2013. V. 40. P. 305. https://www.doi.org/10.3103/S1068335613110018
5. *Bagulya A.V., Dalkarov O.D., Negodaev M.A., Rusetskii A.S., Chubenko A.P.* // Phys. Scr. 2015. V. 90. P. 074051. https://www.doi.org/10.1088/0031-8949/90/7/074051
6. *Bagulya A.V., Dalkarov O.D., Negodaev M.A. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 355. P. 340. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.01.021
7. *Bagulya A.V., Dalkarov O.D., Negodaev M.A., Pivovarov Yu.L., Rusetskii A.S., Tukhfatullin T.A.* // Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 402. P. 243. https://www.doi.org/10.1016/J.NIMB.2017.02.059
8. *Bagulya A.V., Dalkarov O.D., Negodaev M.A., Rusetskii A.S.* // Phys. Particles Nuclei. 2017. V. 48. № 5. P. 691. https://www.doi.org/10.1134/S106377961705004 5
9. *Dalkarov O.D., Negodaev M.A., Rusetskii A.S., Chubenko A.P., Pivovarov Yu. L., Tukhfatullin T.A.* // Phy. Rev. Accelerators and Beam. 2019. V. 22. P. 034201. https://www.doi.org/10.1103/PHYSREVACCELBEAMS.22.034201
10. *Dalkarov O.D., Negodaev M.A., Rusetskii A.S. et al.* // J. Phys.: Conf. Series. 2019. V. 1390. P. 012002. https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/1390/1/012002
11. *Dalkarov O.D., Negodaev M.A., Rusetskii A.S. et al.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. № 2. P. 220. https://www.doi.org/10.1134/S102745102002024X

12. *Dalkarov O.D., Negodaev M.A., Rusetskii A.S. et al.* // JINST. 2020. V. 15. P. C06062. https://doi.org/10.1088/1748-0221/15/06/C06062
13. *Bagulya A.V., Dalkarov O.D., Negodaev M.A. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 402. P. 243. https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2017.02.059
14. *Negodaev M.A., Kirsanov M.A., Popovich A.F. et al.* // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2022. V. 49. № 4. P. 110. https://www.doi.org/10.3103/S1068335622040030
15. *Dalkarov O.D., Negodaev M.A., Rusetskii A.S. et al.* // Instrum. Experimental Tech. 2020. V. 63. № 1. P. 19. https://www.doi.org/10.1134/S002044122001011X
16. *Ralchenko V.G., Pleuler E., Lu F.X., Sovyk D.N., Bolshakov A.P., Guo S.B., Tang W.Z., Gontar I.V., Khomich A.A., Zavedeev E.V., Konov V.I.* // Diam. Relat. Mater. 2012. V. 23. P. 172. https://www.doi.org/10.1016/j.diamond.2011.12.031
17. *Abdrashitov S.V., Bogdanov O.V., Korotchenko K.B. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 402. P. 106. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.03.132
18. *Korotchenko K.B., Tukhfatullin T.A., Pivovarov Y.L., Eikhorn Yu.L.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 732. P. 012031. https://doi.org/10.1088/1742-6596/732/1/012031
19. *Korotchenko K.B., Tukhfatullin T.A., Pivovarov Y.L., Eikhorn Yu.L.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 732. P. 012031. 1 https://doi.org/10.1088/1742-6596/732/1/01203
20. *Dalkarov O.D., Glushkov N.A., Negodaev M.A., Rusetsky A.S., Oginov A.V., Kirsanov M.A., Popovich A.F.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. № 2. P. 226. https://www.doi.org/10.1134/S1027451020020251
21. *Артемьев К.К., Амосов В.Н., Родионов Н.Б. и др.* // Сборник тезисов XIX Всероссийской конференции "Диагностика высокотемпературной плазмы", 27 сентября–1 октября 2021 г., Сочи. С. 179.
22. ANSYS Engineering Simulation Software (2022) ANSYS, Inc. https://www.ansys.com/ Cited 20 June 2022.

Investigation of the Dependence of the Yield of Neutrons and Protons of the DD Reaction from Ti and CVD Diamond on the Target Rotation Angle

M. A. Negodaev[1], A. S. Rusetskii[1, *], K. V. Shpakov[1], A. F. Popovich[1], V. I. Tsekhosh[1], V. N. Amosov[2], N. B. Rodionov[2], K. K. Artemev[2], S. A. Meshaninov[2], D. A. Skopintsev[2]

[1]P.N. Lebedev Physical Institute, RAS, Moscow, 119991 Russia

[2]Insitution "Project Center ITER", Private Institution of the State Atomic Energy Corporation Rosatom, Moscow, 123182 Russia

**e-mail: ruseckijas@lebedev.ru*

At the HELIS ion accelerator, the dependence of the yield of nuclear DD reaction products (neutrons and protons) on the angle of rotation of a Ti and CVD diamond target relative to the axis of the D^+ ion beam at energies $E \le 35$ keV was studied. Neutron detection was carried out by two independent methods: proportional counters filled with ^{3}He and a scintillation detector with a stilbene crystal. Protons were detected using a diamond detector. The detectors were located on the side and behind the target. The CVD diamond target had a polycrystalline structure and texture with (100) grain orientation. The crystal structure of the titanium target was homogeneous and isotropic. The measurements showed the dependence of the neutron flux recorded by the detectors located on the side and behind the target on the orientation of the target made of textured CVD diamond in the deuterium ion beam at energies of 25 and 30 keV. The proton yield from the CVD diamond target showed a dependence on the target rotation angle at an energy of 25 keV. For the Ti target, no such effects were observed. The orientational dependence in the yield of neutrons and protons from textured diamond is explained by the effect of channeling deuterium ions in its structure.

Keywords: yield of DD reaction, interaction of neutrons with matter, ion accelerator, neutron detector, CVD diamond.

УДК 533.924:538.975

ВЛИЯНИЕ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ НА ТЕКСТУРУ И МИКРОСТРУКТУРУ ПЛЕНОК Pt

© 2023 г. Р. В. Селюков[a], *, В. В. Наумов[a], М. О. Изюмов[a], С. В. Васильев[a], Л. А. Мазалецкий[b]

[a]Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, Ярославль, 150007 Россия

[b]Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, 150003 Россия

*e-mail: rvselyukov@mail.ru

Поступила в редакцию 27.03.2022 г.
После доработки 09.05.2022 г.
Принята к публикации 09.05.2022 г.

Исследовано влияние низкоэнергетической ионной бомбардировки на текстуру и структуру пленки Pt толщиной 80 нм, осажденную при комнатной температуре. Обработку проводили в индуктивно связанной плазме Ar при подаче на образцы отрицательного напряжения 45–125 В и плотности ионного тока 3.3 мА/см^2. В результате серии обработок при каждом напряжении пленка утонялась, после каждой обработки ее структурные параметры определяли с помощью рентгеновской дифракции и сравнивали с параметрами пленок Pt толщиной 20–60 нм, осажденных в тех же условиях. Обработка при 75–125 В приводит к уменьшению среднего размера областей когерентного рассеяния на 10–25%, в режиме 45 В такое уменьшение не наблюдается. Результаты объяснены образованием и накоплением радиационных дефектов, скорость их образования меньше при напряжении 45 В. Распыление пленки во всех режимах не ухудшает остроты текстуры пленки.

Ключевые слова: тонкие пленки, платина, магнетронное распыление, ионная бомбардировка, индуктивно-связанная плазма, область когерентного рассеяния, кристаллическая текстура, кристаллическая фаза, рентгеновская дифракция, кривая качания.

DOI: 10.31857/S1028096023020097, **EDN:** DSNSPK

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что бомбардировка ионами инертных газов меняет кристаллическую текстуру [1–7], распределение размеров зерен [8–17] металлических пленок, а также напряжения в них [18–20]. Большинство работ посвящено исследованию влияния бомбардировки ионами с энергией более 0.5–1 кэВ, воздействие ионов с меньшей энергией изучено слабо. Вместе с тем ионную бомбардировку с энергией десятки–сотни электронвольт используют при осаждении пленок для управления их структурой и текстурой [21]. Кроме того, в [22, 23] было показано, что низкоэнергетическая ионная бомбардировка позволяет существенно менять механические напряжения в тонких пленках.

Поликристаллические пленки Pt являются подходящим модельным объектом для исследования влияния ионной бомбардировки на структуру и текстуру пленок металлов в силу химической инертности и высокой температуры плавления Pt. Кроме того, пленки Pt применяют в качестве тыльного электрода в приборах с пленками перовскитоподобных сегнетоэлектриков [24, 25] и ZnO [26]. Обычно Pt в данных системах имеет аксиальную текстуру [111], характеристики которой определяют свойства пленок, осаждаемых на Pt. Таким образом, актуален поиск методов управления параметрами текстуры пленок Pt, в том числе с помощью ионной бомбардировки.

В настоящей работе исследовано воздействие бомбардировки ионами Ar на структуру и текстуру тонкой поликристаллической пленки Pt. Ионную бомбардировку осуществляли в аргоновой плазме высокочастотного (ВЧ) индукционного разряда при подаче на образцы ВЧ-смещения разной мощности [27]. На образцах возникал постоянный отрицательный потенциал 45–125 В, а плотность ионного тока была равна 3.3 мА/см^2. Ионная бомбардировка в данных условиях приводит к быстрому распылению материала. Структурные параметры пленки изменяются как в результате непосредственно ионной бомбардировки, так и в результате утонения пленки, так как

эти параметры неоднородно распределены по глубине [28, 29]. В работе использован метод, позволяющий выделить воздействие ионной бомбардировки, который основан на предположении о неподвижности межзеренных границ в процессе осаждения пленки. Известно, что при осаждении пленок ГЦК-металлов межзеренные границы неподвижны при гомологической температуре ниже 0.2–0.25 [30]. Таким образом, при осаждении пленки Pt при комнатной температуре (что соответствует гомологической температуре Pt 0.15) можно предположить, что межзеренные границы неподвижны. Если в одинаковых условиях при комнатной температуре провести осаждение серии пленок Pt разной толщины $h_1 < h_2 < ... < h_N$, то можно утверждать, что распределения структурных и текстурных параметров по глубине пленки меньшей толщины h_i будут такими же, как в нижнем слое толщиной h_i пленки большей толщины h_j. Сравнивая результаты измерений структурных параметров пленок разных толщин с параметрами пленки h_N, подвергнутой серии ионных бомбардировок, при которых происходит утонение пленки, можно определить характер и степень воздействия ионной бомбардировки.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Пленки Pt толщиной 20, 40, 60, 80 нм осаждали на окисленную пластину Si(100) методом магнетронного распыления. Осаждение проводили в установке Alcatel SCR 651 Tetra при комнатной температуре с плавающим потенциалом на подложке. Давление Ar во время осаждения составляло 0.2 Па, ВЧ-мощность на мишени 400 Вт, скорость осаждения 30 нм/мин, расстояние между мишенью и подложкой 100 мм. После осаждения пленки толщиной 80 нм подвергались ионно-плазменной обработке в аргоновой плазме в реакторе индукционного ВЧ-разряда, подробно описанном в [27]. Ионно-плазменную обработку проводили при давлении Ar 0.08 Па при температуре образцов не более 45°C и плотности ионного тока 3.3 мА/см^2. Температуру образцов измеряли с помощью термометра AZ8803 с термопарой хромель-алюмель сразу после извлечения их из реактора. Охлаждение образцов было достигнуто путем приклеивания их вакуумной смазкой (high vacuum grease, Dow Corning) к охлаждаемому водой держателю. Ионная бомбардировка происходила в результате подачи на образец ВЧ-напряжения, что приводило к появлению на нем постоянного отрицательного потенциала. Один и тот же образец подвергался серии из четырех–шести ионно-плазменных обработок при одном и том же напряжении на нем. Серии ионно-плазменных обработок проводили при напряжении 45, 75 и 125 В. В результате каждой обработки удалялся приповерхностный слой пленки толщиной 10–20 нм. До и после каждой обработки измеряли h, а также проводили рентгеноструктурные измерения.

Толщину пленок до и после ионно-плазменной обработки измеряли с помощью рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии по методике [31]. С помощью приставки INCAx-act (Oxford Instruments) к растровому электронному микроскопу (РЭМ) Supra-40 (Carl Zeiss) при ускоряющих напряжениях 11 и 20 кВ получали энергодисперсионные спектры (EDS) исходных пленок толщиной h_i = 20, 40, 60, 80 нм, а также калибровочного образца – пленки Pt толщиной 100 нм, осажденной в тех же условиях, что и исследуемые пленки. Измеряли интенсивности M_α-линии Pt (~2.06 кэВ), $I_{EDS}(h_i)$ и I_{EDS}(100 нм) соответственно. Далее строили калибровочную кривую – зависимость $I_{EDS}(h_i)/I_{EDS}$(100 нм) от h_i, которую аппроксимировали кусочно-линейной функцией. Толщины исходных пленок были измерены по РЭМ-изображениям сколов соответствующих образцов. В тех же условиях получали спектры исследуемого (толщиной h нм) и калибровочного образцов. Толщину пленки находили с помощью калибровочной кривой по величине $I_{EDS}(h$ нм$)/I_{EDS}$(100 нм). Наличие в спектрах интенсивных пиков Si и O при 11 и 20 кВ свидетельствует о том, что при съемке спектра глубина возбуждения превышала толщину пленки. Таким образом, условия съемки спектров позволяют измерять h. Полученные результаты были одинаковыми для обоих ускоряющих напряжений.

Съемку дифрактограмм в режиме θ–2θ-сканирования проводили с помощью дифрактометра ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific) с шагом 0.02°, скорость сканирования составляла 0.15 град/мин. Использовали рентгеновскую трубку с медным анодом. Линию CuK_β устраняли, выбирая порог дискриминатора амплитуды импульсов, поступающих с детектора. Профили дифракционных максимумов исходно представляли собой сумму компонент Cu$K_{\alpha1}$ и Cu$K_{\alpha2}$, Cu$K_{\alpha2}$-компоненту удаляли методом Речингера. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) D и величину микродеформаций определяли с помощью анализа профиля дифракционного максимума Pt 111 методом аппроксимаций [32, 33]. Аппаратную функцию определяли методом аппроксимации профилей дифракционных максимумов эталона NIST SRM 1976a.

Съемку дифрактограмм, полюсных фигур Pt{111} и Pt{200} а также кривых качания отражений 111 Pt проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3М с шагом по ω 0.05°. С помощью кривых качания оценивали остроту текстуры пленок, а также относительную долю кристаллической

фазы δ. В качестве количественной меры остроты текстуры принято использовать полуширину кривой качания Δω. Доля кристаллической фазы есть отношение количества этой фазы к общему количеству материала в образце. Существует ряд трудностей при определении δ в пленках. Методики измерения δ, основанные на определении размеров зерен [34, 35] и модуля Юнга [36], применимы только к материалам с равноосными зернами, в то время как пленки часто состоят из столбчатых зерен. В рентгеновской дифрактометрии δ часто определяют, как отношение интенсивностей дифракционных пиков исследуемого образца и эталона из того же материала с известным значением δ [37]. Подобный эталон можно получить не всегда, поэтому таким методом часто определяют значения δ относительно одного из образцов, для которого δ принимают равным единице [38–40], однако при этом пренебрегают различием в остроте текстур разных образцов. Это различие учитывает предложенная в [41] методика определения относительных значений δ для пленок с аксиальной текстурой [*hkl*] с помощью кривых качания. Методика предусматривает суммирование интенсивности излучения, дифрагированного на зернах различной ориентации [*hkl*] относительно нормали к поверхности. Однако данная методика может быть применена к пленкам, содержащим только одну кристаллическую фазу. Учитывая неоднородность распределения структурных параметров пленки по ее глубине *t*, правильно характеризовать пленку зависимостями Δω(*t*) и δ(*t*). Однако получить такие распределения с помощью рентгеновской дифрактометрии затруднительно, поэтому при расчетах пренебрегали зависимостью Δω и δ от *t* и, таким образом, вычисляли эффективные значения $\Delta\omega_{\text{eff}}$ и δ_{eff}. Параметр $\Delta\omega_{\text{eff}}$ определяли, как полуширину кривой качания 111 Pt с учетом фона, поглощения рентгеновского излучения в пленке и изменения облучаемого объема в процессе съемки кривой качания. Параметр δ_{eff} находили как $\Delta_{\text{eff}}/\Delta_{\text{eff max}}$ – отношение количества кристаллической фазы Δ_{eff} к количеству такой фазы в образце сравнения $\Delta_{\text{eff max}}$. Параметры Δ_{eff} и $\Delta_{\text{eff max}}$ определяли с помощью интегрирования кривой качания с учетом тех же поправок, что и при вычислении $\Delta\omega_{\text{eff}}$ [41]:

$$\Delta_{\text{eff}} = \beta(h)\int_0^{2\theta}\frac{I_{\text{RC}}(h,\omega)-I_{\text{RCbg}}(h,\omega)}{1-\exp(-h/L)}\times \times\frac{\sin\omega}{I_0 SL}\sin\left|\theta_{111}-\omega\right|d\omega, \quad (1)$$

где β – ширина дифракционного пика 111 пленки толщиной *h*, θ_{111} – угол дифракции, при котором наблюдается максимум 111, при съемке кривой качания детектор установлен в положение θ_{111}, ω – угол качания образца, при съемке кривой качания ω меняется в пределах от нуля до 2θ, I_0 – интенсивность падающего на образец излучения, *S* – площадь поперечного сечения пучка перед образцом, I_{RC} – кривая качания пленки толщиной *h*, I_{RCbg} – фон, съемку фона проводили при установке детектора на угол $2\theta_{111} + 3°$, $1/L = \mu/\sin\omega + \mu/\sin(2\omega - \theta_{111})$, μ – коэффициент поглощения рентгеновского излучения.

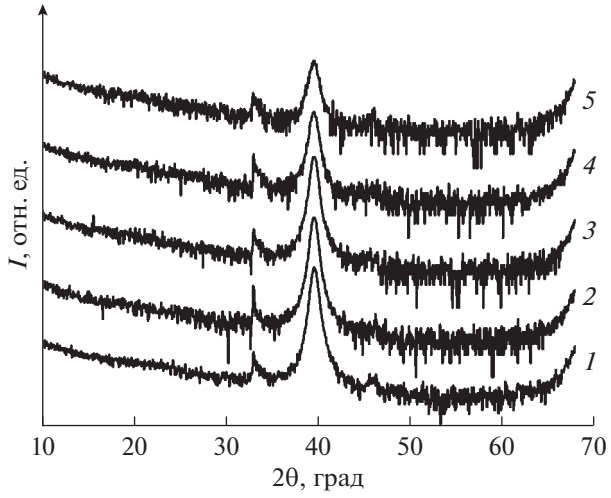

Рис. 1. Дифрактограмма образца с пленкой Pt толщиной 80 нм исходной (*1*), а также после одной (*2*), двух (*3*), трех (*4*) и четырех (*5*) ионно-плазменных обработок при напряжении на образце 75 В.

С помощью полюсных фигур было найдено, что исходные пленки обладают аксиальной текстурой [111], также был определен угол отклонения оси текстуры от нормали к поверхности пленки. Во всех случаях данный угол не превышал 2°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы пленки Pt, исходной и подвергнутой серии ионно-плазменных обработок при напряжении на пленке 75 В. На дифрактограммах присутствуют только пики Si 200 при 2θ ~ 33° и Pt 111 при 2θ ~ 39.7°. Таким образом, исходная пленка характеризуется текстурой [111], которая сохраняется в результате ионно-плазменной обработки. Серии обработок при 45 и 125 В также не меняют текстуру [111].

На рис. 2 представлены зависимости *D* от *h* для исходных пленок Pt с *h* = 20–80 нм, а также для исходной пленки Pt толщиной 80 нм, подвергнутой серии ионно-плазменных обработок при 45, 75 и 125 В. Серии при 75 и 125 В были проведены дважды на пленках, осажденных в одном процессе, результаты повторных экспериментов приведены на рис. 2г, д. Для исходных пленок характе-

рен сублинейный рост D с h. Данный результат согласуется с зависимостями размера зерна от h тонких пленок Pt, найденными в [42]. Независимо от режима ионно-плазменной обработки (ИПО) размер ОКР $D_{ИПО}$ превышает размер ОКР исходных пленок равной толщины ($D_{исх}$) при $h > 30$–40 нм, разница составляет 10–20%. При меньших h наблюдается $D_{ИПО} \le D_{исх}$, различие при этом также составляет 10–25%. Исключением является режим при 45 В, когда $D_{ИПО} > D_{исх}$ во всем диапазоне h. Результат $D_{ИПО} > D_{исх}$ для распыления приповерхностных областей пленки толщиной 80 нм может иметь два объяснения. Если придерживаться допущения о неподвижности межзеренных границ при осаждении, то данный результат можно объяснить увеличением размеров ОКР под действием ионной бомбардировки. Авторами не найдено данных об аналогичных экспериментах в литературе, однако известно, что осаждение, сопровождающееся ионной бомбардировкой растущей пленки, при энергии ионов, не превышающих определенное значение, улучшает ее структуру [21], что объясняется повышением подвижности адатомов. В частности, в [21] было найдено, что при ионно-ассистированном осаждении пленки Ni напряжение на подложке 30–60 В приводит к большим D по сравнению с режимами 0 В, а также 90–180 В. С другой стороны, результат $D_{ИПО} > D_{исх}$ может свидетельствовать о росте ОКР в процессе осаждения в результате движения, по крайней мере, малоугловых границ зерен. Однако одним лишь ростом ОКР при осаждении нельзя объяснить результат $D_{ИПО} \le D_{исх}$, полученный для толщин пленок менее 30–40 нм. Уменьшение размеров ОКР для финальных циклов серии ионно-плазменной обработки при 75 и 125 эВ может быть объяснено образованием радиационных дефектов, как это было сделано в [43, 44] для объяснения появления зерен размером 10 нм в результате низкоэнергетической бомбардировки ионами Ar кристалла Ag. Похожий эффект наблюдался и при ионно-ассистированном осаждении пленки Ni, когда приложение к подложке смещения более 50 В привело к уменьшению D [21]. Также в [45] было найдено, что в пленке Pt, осажденной с использованием бомбардировки ионами Ar с энергией 150 эВ, параметр D на ~15% меньше по сравнению с пленкой, полученной без ионной бомбардировки. Таким образом, можно утверждать, что ионно-плазменная обработка в режимах 75–125 В приводит к незначительному уменьшению размеров ОКР, которое на начальных стадиях распыления не наблюдается из-за роста ОКР на 10–20% при осаждении, но наблюдается при продолжительной ионной бомбардировке, вероятно, из-за накопления радиационных дефектов. Данный эффект не наблюдается в режиме 45 В, вероятно, из-за более низкой скорости дефектообразования. Сделанное выше предположение о росте ОКР в результате ионной бомбардировки, таким образом, не находит подтверждения, по крайней мере для режимов 75 и 125 В. Для режима 45 В рост ОКР нельзя исключать, однако в данном режиме его невозможно отделить от увеличения при осаждении. Сам же рост ОКР произошел, вероятно, из-за некоторого нагрева пленки в процессе осаждения.

С помощью полюсных фигур Pt{111} и Pt{200} было найдено, что в результате ионно-плазменной обработки тип и угол наклона текстуры не изменяются. На рис. 3 и 4 приведены зависимости $\Delta\omega_{eff}(h)$ и $\delta_{eff}(h)$ для исходных пленок, а также для обработанных в разных режимах пленок толщиной 80 нм. На рис. 3 видно, что при $h > 30$–40 нм зависимости $\Delta\omega_{eff}(h)$ исходной и подвергнутой распылению пленки в пределах погрешности совпадают. Однако при $h < 30$ нм в случае пленки, подвергнутой обработке, наблюдается некоторое уменьшение $\Delta\omega_{eff}$ (~1°). Такой же результат наблюдается и в повторных экспериментах при 75 и 125 В (на рис. 3 не показаны), его можно объяснить следующим образом. Из приведенных выше зависимостей $D(h)$ был сделан вывод о росте ОКР в процессе осаждения. Термический рост зерен принято разделять на нормальный, обусловленный минимизацией энергии межзеренных границ, и аномальный, обусловленный минимизацией поверхностной энергии [30]. Известно также, что текстура пленок, осаждаемых на неориентирующие подложки, обычно определяется минимумом поверхностной энергии. В результате пленки, например ГЦК-металлов приобретают текстуру [111]. Таким образом, аномальный рост приводит к улучшению такой текстуры. Термический аномальный рост наблюдался в пленках Pt [33], поэтому можно объяснить наблюдаемое отклонение кривой $\Delta\omega_{eff}(h)$, полученной при распылении пленок толщиной 80 нм, от кривой исходных пленок ростом, произошедшим при осаждении. Однако данный результат находится в противоречии с упомянутым выше уменьшением размеров ОКР при финальных циклах ионно-плазменной обработки в режимах 75 и 125 В, так как уменьшение размеров ОКР подразумевает образование новых межзеренных границ, что означает усиление разориентации. Это противоречие нельзя объяснить тем, что вносимая ионной бомбардировкой разориентация не полностью компенсирует улучшение текстуры, происходящее за счет роста ОКР. В режиме распыления 45 В происходит увеличение ОКР при толщинах $h < 30$ нм, а в режимах 75 и 125 В, наоборот, уменьшение, однако это различие никак не отражается на наблюдаемом отклонении $\Delta\omega_{eff}$, которое во всех экспериментах примерно одинаково и равно ~1° при $h < 30$ нм.

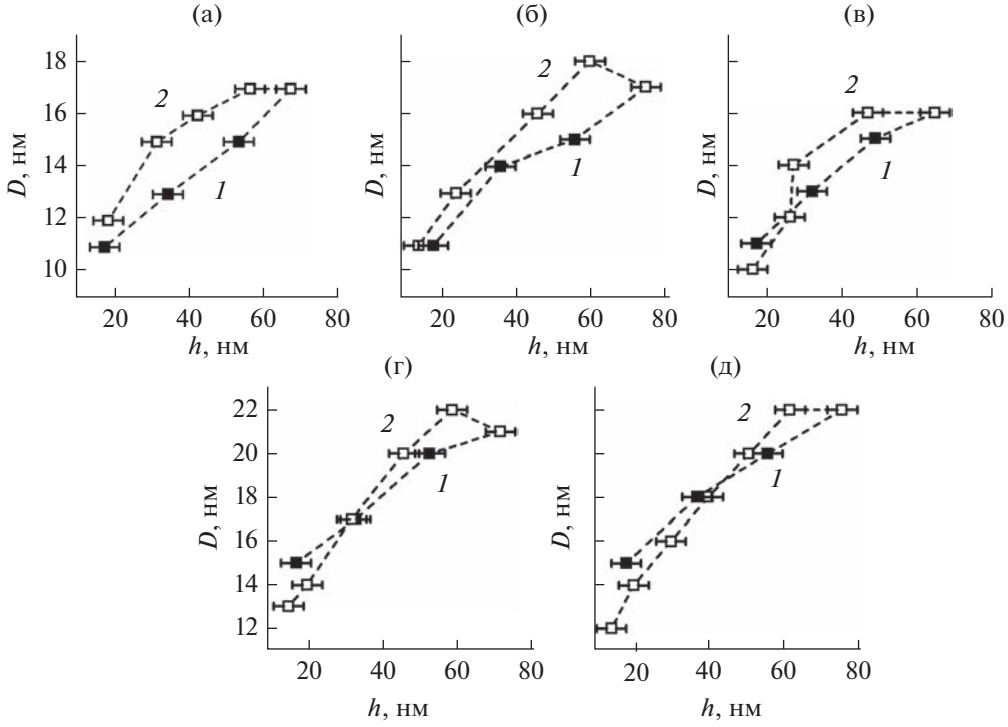

Рис. 2. Зависимость среднего размера ОКР $D(h)$ в исходной пленке Pt (*1*) и пленке Pt толщиной 80 нм, подвергнутой серии ионно-плазменных обработок (*2*) при напряжении на образце: 45 (а); 75 (б, г); 125 В (в, д). Результаты (г) и (д) получены при повторении экспериментов (б) и (в) соответственно с другими исходными образцами, полученными в одном и том же процессе.

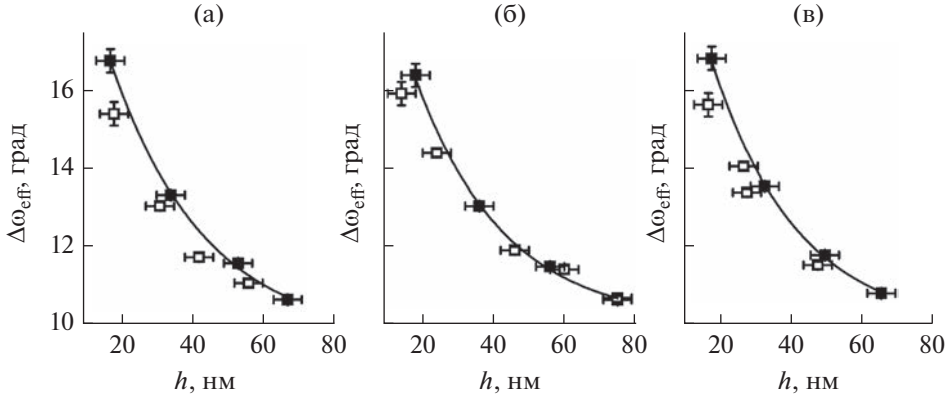

Рис. 3. Зависимость полуширины кривой качания 111 Pt $\Delta\omega_{eff}(h)$ для исходных пленок Pt (закрашенные символы) и пленки Pt толщиной 80 нм, подвергнутой серии ионно-плазменных обработок (пустые символы) при напряжении на образце: 45 (а); 75 (б); 125 В (в). Линия – аппроксимация зависимости $\Delta\omega_{eff}(h)$ экспонентой для исходных пленок.

Наблюдаемое противоречие пока не находит объяснения.

На рис. 4 видно, что значения δ_{eff} для пленки, подвергнутой распылению ($\delta_{effИПО}$), и для исходных пленок ($\delta_{effисх}$) различаются независимо от режима не более чем на 15%, кроме режима 125 В, где различие при малых h достигает 25%. Для режима 45 В во всем диапазоне толщин $\delta_{effИПО} > \delta_{effисх}$, что коррелирует с зависимостью $D(h)$. В двух сериях распылений, проведенных в режимах 75 и 125 В (рис. 4в, д), также наблюдается корреляция с $D(h)$, а именно при h ~30 нм размер ОКР и $\delta_{effИПО}$ для пленки, подвергнутой распылению, становятся меньше, чем D и $\delta_{effисх}$ для исходной пленки такой же толщины. Сам факт корреляции объясняется тем, что при уменьшении D из-за увеличения суммарного объема границ зерен уменьшает-

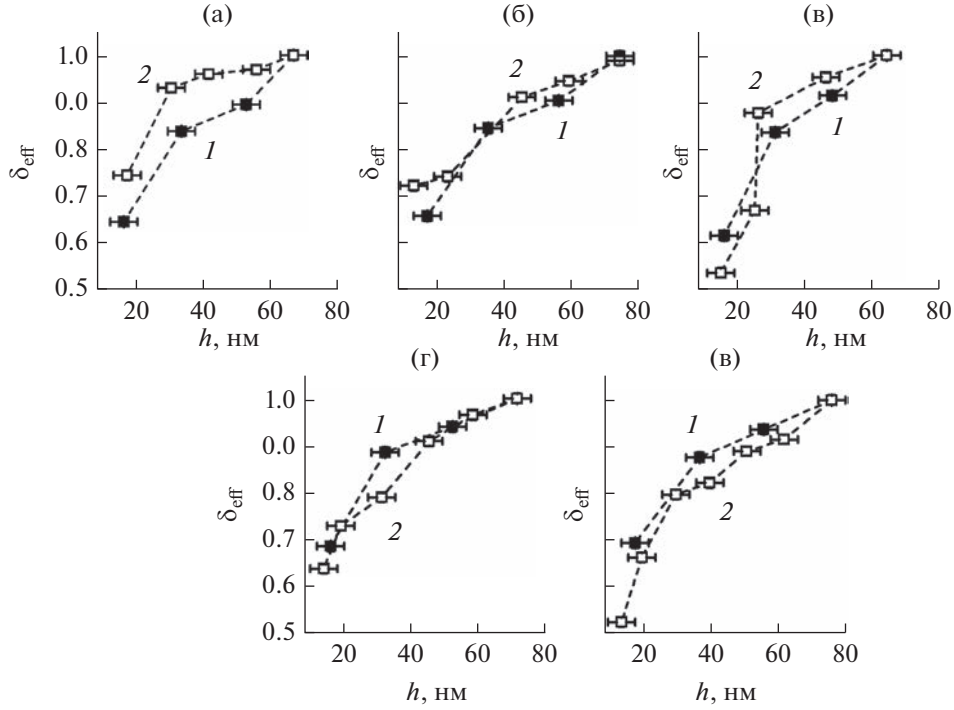

Рис. 4. Зависимость относительной доли кристаллической фазы $\delta_{eff}(h)$ в исходных пленках Pt (*1*) и пленке Pt толщиной 80 нм, подвергнутой серии ионно-плазменных обработок (*2*) при напряжении на образце: 45 (а); 75 (б, г); 125 В (в, д). Результаты (г) и (д) получены при повторении экспериментов (б) и (в) соответственно с другими исходными образцами, полученными в одном и том же процессе.

ся и δ_{eff}. Из-за наблюдаемой корреляции полученные зависимости $\delta_{eff}(h)$ могут быть объяснены аналогично зависимостям $D(h)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение зависимостей размеров ОКР от толщины исходной и подвергнутой распылению пленок Pt показало, что в использованном режиме при осаждении пленки толщиной 80 нм происходит рост размеров ОКР на 10–20%. Данный результат затрудняет определение воздействия ионной бомбардировки на текстуру и микроструктуру Pt. Однако было показано, что распыление более 50–60% толщины пленки в режимах со смещением на пленке 75–125 В приводит к уменьшению ОКР на 10–25%, а также δ по сравнению с исходной пленкой, тогда как распыление в режиме 45 В такого результата не дает. Уменьшение ОКР и δ_{eff} было объяснено накоплением радиационных дефектов. Распыление во всех режимах не ухудшает остроту текстуры пленки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенографические и микроскопические исследования проведены с использованием оборудования ЦКП" Диагностика микро- и наноструктур" при финансовой поддержке Минобрнауки РФ. Работа выполнена в рамках государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № FFNN-2022-0017.

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Wyk G.N.* // Rad. Eff. Lett. 1981. V. 57. № 6. P. 187. http://doi.org./10.1080/01422448108226518
2. *Popovic N., Milic M., Bogdanov Z., Petrovic R.* // Vacuum. 1990. V. 40. № 1–2. P. 149. http://doi.org./10.1016/0042-207X(90)90142-L
3. *Dobrev D.* // Thin Solid Films. 1982. V. 92. № 1–2. P. 41. http://doi.org./10.1016/0040-6090(82)90186-9
4. *Marinov M., Dobrev D.* // Thin Solid Films. 1977. V. 42. № 3. P. 265. http://doi.org./10.1016/0040-6090(77)90361-3
5. *Fu E.G., Wang Y.Q., Zou G.F., Xiong J., Zhuo M.J., Wei Q.M., Baldwin J.K., Jia Q.X., Shao L., Misra A., Nastasi M.* // Appl. Phys. A. 2012. V. 108. № 1. P. 121. http://doi.org./10.1007/s00339-012-6865-y
6. *Fu E.G., Wang Y.Q., Nastasi M.* // J. Phys. D. 2012. V. 45. № 49. P. 495303. http://doi.org./10.1088/0022-3727/45/49/495303
7. *Olliges S., Gruber P., Bardill A., Ehrler D., Carstanjen H.D., Spolenak R.* // Acta Mater. 2006. V. 54. № 20. P. 5393. http://doi.org./10.1016/j.actamat.2006.07.005

8. *Li J., Liu J.C., Mayer J.W.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1989. V. 36. № 3. P. 306. http://doi.org./10.1016/0168-583X(89)90672-1
9. *Liu J.C., Li J., Mayer J.W.* // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. № 5. P. 2354. http://doi.org./10.1063/1.345530
10. *Liu J.C., Nastasi M., Mayer J.W.* // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. № 2. P. 423. http://doi.org./10.1063/1.339815
11. *Kaoumi D., Motta A.T., Birtcher R.C.* // J. ASTM Int. 2007. V. 4. № 8. P. JAI100743. http://doi.org./10.1520/JAI100743
12. *Blazhevich S., Kamyshanchenko N., Martynov I., Neklyudov I.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2002. V. 193. № 1–4. P. 312. http://doi.org./10.1016/S0168-583X(02)00797-8
13. *Atwater H.A., Thompson C.V., Smith H.I.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. № 5. P. 2337. http://doi.org./10.1063/1.341665
14. *Lilienfeld D.A., Borgesen P., Meyer P.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1991. V. 235. P. 571. http://doi.org./10.1557/PROC-235-571
15. *Hasegawa Y., Fujimoto Y., Okuyama F.* // Surf. Sci. Lett. 1985. V. 163. № 2–3. P. L781. http://doi.org./10.1016/0167-2584(85)90883-7
16. *Naeem M.D., Rossnagel S.M., Rajan K.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1994. V. 343. P. 113. http://doi.org./10.1557/PROC-343-113
17. *Naeem M.D., Leary H.J., Rajan K.* // J. Electron. Mater. 1992. V. 21. № 12. P. 1087. http://doi.org./10.1007/BF02667598
18. *Chan W.-L., Zhao K., Vo N., Ashkenazy Y., Cahill D.G., Averback R.S.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. № 20. P. 205405. http://doi.org./10.1103/PhysRevB.77.205405
19. *Mayr S.G., Averback R.S.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. № 21. P. 214105. http://doi.org./10.1103/PhysRevB.68.214105
20. *Misra A., Fayeulle S., Kung H., Mitchell T.E., Nastasi M.* // J. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 148. № 1–4. P. 211. http://doi.org./10.1016/S0168-583X(98)00780-0
21. *Наумов В.В., Бочкарев В.Ф., Трушин О.С., Горячев А.А., Хасанов Э.Г., Лебедев А.А., Куницын А.С.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 8. С. 92.
22. *Бабушкин А.С., Уваров И.В., Амиров И.И.* // ЖТФ. 2018. Т. 88. № 12. С. 1845. http://doi.org./10.21883/JTF.2018.12.46786.37-18
23. *Babushkin A., Selyukov R., Amirov I.* // Proc. SPIE. 2019. V. 11022. P. 1102223. http://doi.org./10.1117/12.2521617
24. *Silva J.P.B., Sekhar K.C., Almeida A., Agostinho Moreira J., Martin-Sanchez J., Pereira M., Khodorov A., Gomes J.M.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. № 4. P. 044105. http://doi.org./10.1063/1.4748288
25. *Воротилов К.А., Жигалина О.М., Васильев В.А., Сигов А.С.* // ФТТ. 2009. Т. 51. № 7. С. 1268.
26. *Mirica E., Kowach G., Evans P., Du H.* // Cryst. Growth Des. 2004. V. 4. № 1. P. 147. http://doi.org./10.1021/cg025595j
27. *Амиров И.И., Изюмов М.О., Наумов В.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 8. С. 82. http://doi.org./10.7868/S0207352816080047
28. *Kuru Y., Welzel U., Mittemeijer E.J.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. № 22. P. 221902. http://doi.org./10.1063/1.4902940
29. *Abbas K., Alaie S., Ghasemi-Baboly M., Elahi M.M.M., Anjum D.H., Chaieb S., Leseman Z.C.* // J. Micromech. Microeng. 2016. V. 26. P. 015007. http://doi.org./10.1088/0960-1317/26/1/015007
30. *Thompson C.V.* // Annu. Rev. Mater. Sci. 2000. V. 30. P. 159. http://doi.org./10.1146/annurev.matsci.30.1.159
31. *Sweeney Jr.W.E., Seebold R.E., Birks L.S.* // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. № 6. P. 1061. http://doi.org./10.1063/1.1735746
32. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.* // Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. С. 351.
33. *Селюков Р.В., Наумов В.В., Васильев С.В.* // ЖТФ. 2018. Т. 88. № 6. С. 926. http://doi.org./10.21883/JTF.2018.06.46027.2526 4
34. *Palumbo G., Thorne S.J., Aust K.T.* // Scr. Metall. Mater. 1990. V. 24. № 7. P. 1347. http://doi.org./10.1016/0956-716X(90)90354-J
35. *Yamasaki T.* // Scr. Mater. 2001. V. 44. № 8–9. P. 1497. http://doi.org./10.1016/S1359-6462(01)00720-5
36. *Roebben G., Sarbu C., Lubec T., Van der Biest O.* // Mat. Sci. Eng. A. 2004. V. 370. № 1–2. P. 453. http://doi.org./10.1016/j.msea.2003.05.004
37. *Cullity B.D.* // Elements of X-ray Diffraction. Addison–Wesley Publishing Company, Inc., 1956. P. 388.
38. *Malek M.F., Mamat M.H., Khusaimi Z., Sahdan M.Z., Musa M.Z., Zainun A.R., Suriani A.B., Md Sin N.D., Abd Hamid S.B., Rusop M.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 582. № 5. P. 12. http://doi.org./10.1016/j.jallcom.2013.07.202
39. *Ho M.-Y., Gong H., Wilk G.D., Busch B.W., Green M.L., Voyles P.M., Muller D.A., Bude M., Lin W.H., See A., Loomans M.E., Lahiri S.K., Raisanen P.I.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 3. P. 1477. http://doi.org./10.1063/1.1534381
40. *Heiroth S., Frison R., Rupp J.L.M., Lippert T., Meier E.J.B., Gubler E.M., Dobeli M., Conder K., Wokaun A., Gauckler L.J.* // Solid State Ionics. 2011. V. 191. № 1. P. 12. http://doi.org./10.1016/j.ssi.2011.04.002
41. Труды ФТИАН. Т. 28: Квантовые компьютеры, микро- и наноэлектроника: физика, технология, диагностика и моделирование / Ред. Махвиладзе Т.М. М.: Наука, 2019. С. 131.

42. *Jeffries J.H., Zuo J.-K., Craig M.M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. № 26. P. 4931. http://doi.org./10.1103/PhysRevLett.76.4931

43. *Ogilvie G.J.* // J. Phys. Chem. Solids. 1959. V. 10. № 2–3. P. 222. http://doi.org./10.1016/0022-3697(59)90079-4

44. *Ogilvie G.J., Thompson A.A.* // J. Phys. Chem. Solids. 1961. V. 17. № 3–4. P. 203. http://doi.org./10.1016/0022-3697(61)90184-6

45. *Balaji S., Satyam P.V., Lakshminarayanan V., Mohan S.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2004. V. 217. № 3. P. 423. http://doi.org./10.1016/j.nimb.2003.11.080

Influence of Low-Energy Ion Bombardment on the Texture and Microstructure of Pt Films

R. V. Selyukov[1, *], V. V. Naumov[1], M. O. Izyumov[1], S. V. Vasilev[1], L. A. Mazaletskiy[2]

[1]Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Yaroslavl Branch, Yaroslavl, 150007 Russia

[2]P.G. Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia

**e-mail: rvselyukov@mail.ru*

The influence of low-energy ion bombardment on the texture and microstructure of an 80-nm-thick Pt film deposited at room temperature was investigated. The treatment was carried out in inductively coupled Ar plasma with a negative bias of 45–125 V applied to the specimens and an ion current density of 3.3 mA/cm^2. As a result of a series of treatments at each bias, the film was thinned; after each treatment, its structural parameters were determined using X-ray diffraction and compared with those of Pt films 20–60 nm thick deposited under the same conditions. Treatment at 75–125 V led to a decrease in the average size of coherent scattering regions by 10–25%; in the 45 V mode, such a decrease was not observed. These results were explained by the formation and accumulation of radiation defects, the rate of their generation was lower at bias of 45 V. Film sputtering in all modes did not worsen the sharpness of the film texture.

Keywords: thin films, platinum, magnetron sputtering, ion bombardment, inductively-coupled plasma, coherent scattering region, crystal texture, crystal phase, X-ray diffraction, rocking curve.

УДК 537.63:53.09853.043

О ВЛИЯНИИ МАГНИТО-ИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЕНТОЧНЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ Fe(Ni, Cu)(SiB)

© 2023 г. М. Н. Шипко[a], *, Т. П. Каминская[b], М. А. Степович[c], А. А. Вирюс[d], А. И. Тихонов[a]

[a] *Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, Иваново, 153003 Россия*

[b] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия*

[c] *Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, Калуга, 248023 Россия*

[d] *Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, 142432 Россия*

**e-mail: michael-1946@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.06.2022 г.
После доработки 30.07.2022 г.
Принята к публикации 30.07.2022 г.

Методы растровой электронной, атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии совместно с измерениями магнитных характеристик до и после воздействия импульсами слабого магнитного поля (10–100 кА/м) низкой частоты (10–20 Гц) использованы для изучения особенностей состояния поверхности, определяющих доменную структуру, магнитные свойства и магнитные потери при перемагничивании ленточных аморфных сплавов Fe(Ni, Cu)(SiB), полученных методом сверхбыстрого охлаждения при распылении расплава на вращающемся барабане. Исследованы обе поверхности фольг. Поверхности образцов, прилегавшие к медному барабану, имели неоднородную, характерную для всех быстрозакаленных образцов структуру. Другие стороны фольг были более ровными, отчего они выглядели блестящими. При изучении поверхностей фольг методом атомно-силовой микроскопии после их магнито-импульсной обработки изменений характера структуры поверхности не обнаружено. Изменения зарегистрированы на снимках блестящей стороны образцов, полученных методом магнитно-силовой микроскопии. До магнито-импульсной обработки доменной структуры в образцах не наблюдали. После магнито-импульсной обработки на дефектах структуры обнаружены полосовые домены шириной 0.6–0.8 нм и замыкающие домены шириной от 1.0 до 1.6 нм, а в некоторых областях поверхности наряду с этим был обнаружен слабый магнитный контраст в виде крупных и мелких доменов формы, близкой к треугольной. Установлено, что потери на перемагничивание в большой степени связаны с потерями, обусловленными вихревыми токами, и связаны с шириной доменов (около 1.5 нм), которая зависит от режимов магнито-импульсной обработки незначительно. Полученные результаты исследований могут быть использованы для уточнения методики снятия напряжений, возникающих в процессе изготовления аморфных лент.

Ключевые слова: аморфные сплавы, магнитные домены, поверхность, растровая электронная, атомно-силовая и магнитно-силовая микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096023020103, **EDN:** DSUDDZ

ВВЕДЕНИЕ

Качество цифровых высокочастотных трансформаторов обеспечивается уровнем электромагнитных свойств ленточных аморфных сплавов, используемых при изготовлении магнитопроводов. Одним из таких сплавов является Fe(Ni, Cu)(SiB). Среди свойств таких сплавов особое место занимают коэрцитивная сила, магнитострикция, магнитные потери, которые лимитируются химическим составом сплава, состоянием поверхности, особенностями ближнего порядка. Использование только традиционных металлургических способов для управления этими свойствами затруднено вследствие высокой степени неопределенности влияния состава аморфного сплава и технологических параметров на магнитостатическую энергию дефектов, реальную магнитную структуру поверхности ленточных образцов [1–3].

Такие факторы оказывают существенное влияние на процессы перемагничивания и, как следствие, на магнитные потери в сердечниках, включающие гистерезисные и более значительные вихревые потери.

Перспективным способом контролируемого изменения вихревых потерь магнитных аморфных сплавов является управление динамикой магнитных доменов. Скорость перемещения доменной стенки при перемагничивании образца связана с электродвижущей силой, возникающей на его локальном участке, она ограничивает вихревые потери. В свою очередь, эта скорость связана с шириной доменов, которая определяется константой анизотропии, намагниченностью насыщения сплава, внутренними напряжениями, вызванными специфическим состоянием поверхности фольг [4–7]. Состояние сплава связано с особенностями его локальной структуры и, прежде всего, с наличием частично кристаллизованных и нанокристаллических участков поверхности, обеспечивающих заметные внутренние напряжения, а также участков с пониженным электрическим сопротивлением. Снижение напряжений, определяющих параметры доменной структуры, возможно не только в результате воздействия лазерного излучения, электронов и ионов. Модификация напряженного состояния поверхности сплава возможна и в результате магнито-импульсного воздействия [8–12]. Использование импульсов слабых магнитных полей на сплавы обеспечивает проявление магнитопластического эффекта, снижение склонности сплавов к хрупкому разрушению (охрупчиванию).

В силу того, что эксплуатационные характеристики ленточных аморфных сплавов Fe(Ni, Cu)(SiB) во многом определяются их локальными свойствами, изучение этих свойств и составляет предмет рассмотрения в настоящей работе.

МЕТОДИКА

Образцы аморфной электротехнической стали Fe(Ni, Cu)(SiB) представляли собой ленты (фольги) толщиной около 100 мкм, шириной 10 мм, длиной 50 мм, которые были получены методом сверхбыстрого охлаждения при распылении расплава на вращающемся медном барабане. Для их магнито-импульсной обработки использовали импульсы магнитного поля амплитудой (5–8) × $\times 10^3$ А/м^2 длительностью 0.1–0.5 с и интервалом между импульсами 1–2 с. Количество импульсов составляло 10–50 [13–15].

Изучение локальных характеристик аморфной фольги Fe(Ni, Cu)(SiB) до и после обработки слабыми низкочастотными (10–20 Гц) импульсами магнитного поля проводили методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) [16, 17] и растровой электронной микроскопии (РЭМ), а также методом рентгеноспектрального микроанализа [18, 19].

Предварительное состояние поверхности контролировали с помощью специально подготовленного для этой цели оптического микроскопа “МКД-Р” фирмы ЛОМО с видеокамерой, соединенной с компьютером. Были использованы следующие объективы: “ПЛАН-АПО F = 5”, “ЛОМО 91036” и “ЛОМО 91048”. Для сохранения и обработки оптических снимков была использована стандартная цифровая видеокамера с приложенной к ней программой Toup View 3.7 For Digital Camera.

Структуру и элементный состав электротехнической фольги изучали с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCAx-sight. При исследовании топологии поверхности образцов методом РЭМ на поверхности фольги выбирали ровные участки для последующих исследований их методами АСМ и магнитно-силовой микроскопии (МСМ) [16, 17].

При использовании методов АСМ и МСМ для сканирования выбирали гладкие участки фольги с перепадами высот, не превышающими 4–7 нм, что позволило методом латеральных сил визуализировать особенности рельефа фольги. Исследования образцов методом МСМ проводили двухпроходной методикой с использованием зондового микроскопа SMENA-A, платформа Solver (NT-MDT, РФ, Зеленоград). Образцы исследовали в полуконтактной моде методом фазового контраста и в контактной моде методом латеральных сил при комнатной температуре с использованием стандартных кремниевых кантилеверов HA-NC ETALON с резонансными частотами от 110 до 235 кГц, с радиусом закругления кончика иглы 10 нм. Для МСМ-исследований были использованы кантилеверы MFM 01 с магнитным покрытием (Co) в режиме частот 50–85 кГц. Кантилевер отводили от поверхности образцов на расстояния dz = 100 нм. Размеры изучаемых областей образцов составляли от 2.5 × 2.5 нм до 80.0 × 80.0 нм.

Магнитные параметры фольги измеряли по стандартной методике на вибрационном магнитометре VSM250 в магнитном поле 20 кЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Изображения поверхности образцов, полученные методом РЭМ, представлены на рис. 1 и 2, методами АСМ и МСМ – на рис. 3 и 4.

Поверхность полученных фольг, прилегавшая к медному барабану, имела неоднородную, характерную для всех быстрозакаленных образцов, структуру (рис. 1), вследствие чего эта поверхность фольги была матовой. Были обнаружены довольно большие (от ~15–20 до ~100 мкм) не-

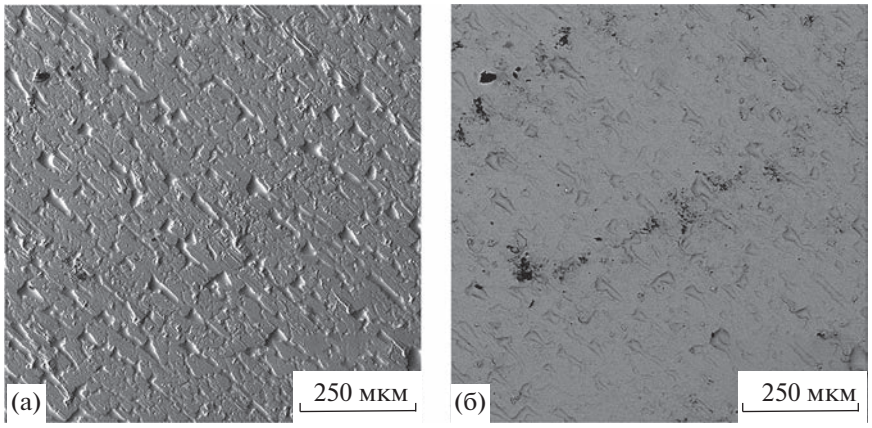

Рис. 1. Поверхность матовой стороны фольги в режимах работы РЭМ: вторичная электронная эмиссия (а) и обратно рассеянные электроны (б).

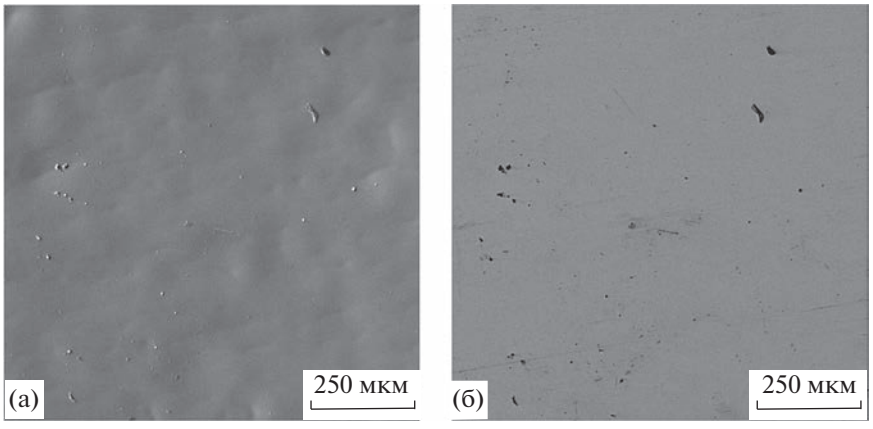

Рис. 2. Поверхность блестящей стороны фольги в режимах работы РЭМ: вторичная электронная эмиссия (а) и обратно рассеянные электроны (б).

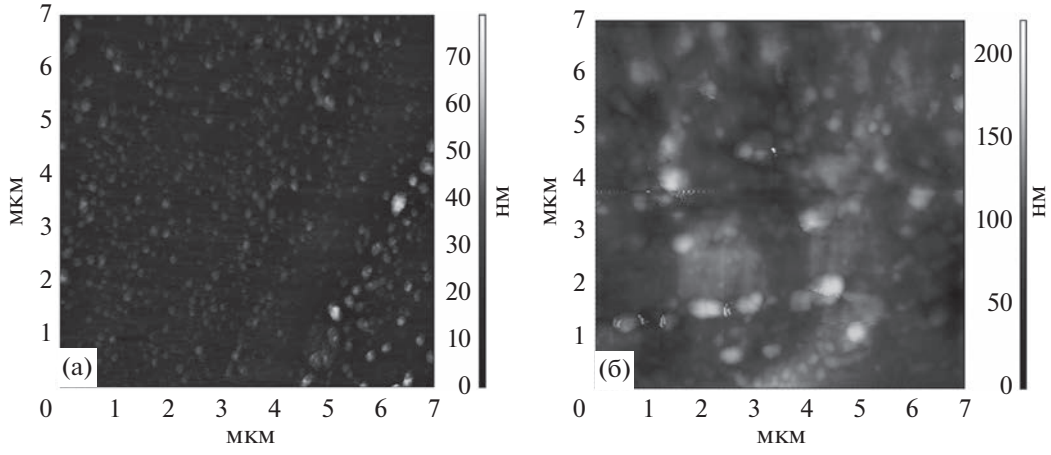

Рис. 3. Поверхность блестящей (а) и матовой (б) сторон фольги, полученные методом АСМ в области сканирования 7 × 7 мкм. Шкала справа характеризует перепад высот рельефа.

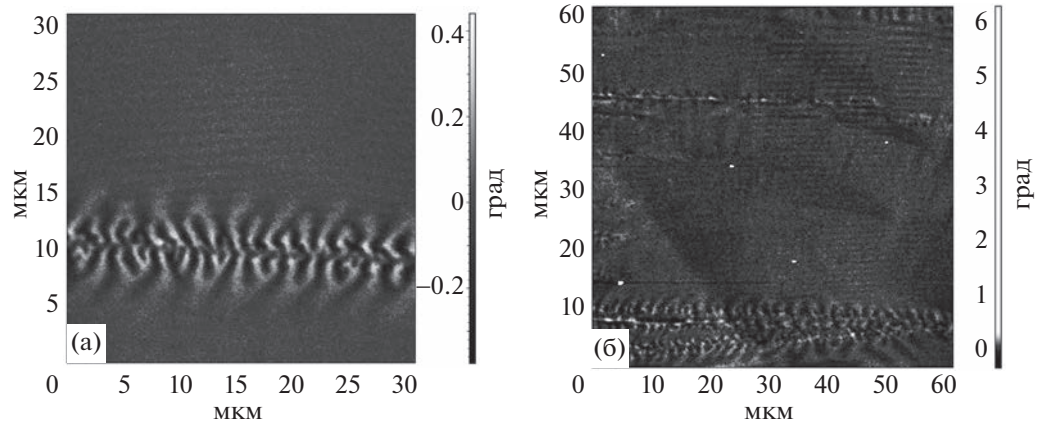

Рис. 4. МСМ-изображение различных участков блестящей стороны фольги в области сканирования 31 × 31 мкм (а) и 61 × 61 мкм (б). Шкала справа характеризует фазу сигнала МСМ.

ровности ярко выраженной направленности, обусловленные вращением барабана и характером сверхбыстрого охлаждения при распылении расплава на вращающемся барабане. Выявлены пористые участки различного размера – в основном менее 10 мкм, а также области скопления таких пористых участков. Пористые участки и их скопления более заметны в виде темных пятен при регистрации сигнала РЭМ в режиме обратно рассеянных электронов (рис. 1б). Другая стороны фольги, блестящая на вид поверхность, имела однородную структуру с меньшим количеством пор размерами менее 10 мкм; скоплений пористых участков здесь не обнаружено (рис. 2).

Структура блестящей и матовой поверхностей исследованы методом АСМ (рис. 3). Блестящая сторона имеет шероховатость около 5–10 нм. На поверхности найдены многочисленные частицы практически круглой формы размерами от 20 до 80 нм. Матовая сторона имеет большую шероховатость, около 40 нм, с многочисленными частицами размером до 200 нм. На матовой поверхности практически отсутствовали плоские участки, что не позволило провести МСМ-исследования. Отметим также, что изучение структуры поверхности с помощью оптического микроскопа показало наличие малых структурно-упорядоченных областей, имеющих цепочечную структуру, которая при магнито-импульсной обработке трансформировалась в сетчатую [12].

При изучении поверхностей фольг методом АСМ после их магнито-импульсной обработки изменений характера шероховатости не обнаружено. Изменения зарегистрированы на МСМ-снимках блестящей стороны образцов. До магнито-импульсной обработки доменной структуры не наблюдали. После магнито-импульсной обработки обнаружены полосовые домены шириной 0.6–0.8 нм и замыкающие домены на дефектах структуры шириной от 1.0 до 1.6 нм (рис. 4а), а в некоторых областях поверхности наряду с этим был обнаружен слабый магнитный контраст в виде крупных и мелких доменов формы, близкой к треугольной (рис. 4б).

На рис. 5 приведены зависимость коэрцитивной силы от частоты и зависимость потерь на перемагничивание аморфного сплава от индукции магнитного поля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В аморфных сплавах Fe(Ni, Cu)(SiB) после магнито-импульсной обработки имеет место эволюция локальных неоднородностей, существенное изменение ближнего порядка в расположении атомов. Механизм эффектов может быть связан с инициированием процессов самоорганизации, обеспечивающих изменение локальной конфигурации ближнего порядка, уменьшающих параметры наноразмерных участков сплава. Происходит трансформация цепочечной структуры поверхности аморфного сплава в сетчатую, что, как следствие, обеспечивает снижение константы анизотропии. В результате следует ожидать изменения параметров полосовых доменов, скорости перемещения доменной стенки и, следовательно, снижения вихретоковых потерь.

Коэрцитивная сила и удельные потери на перемагничивание [20] зависят от частоты. Для коэрцитивной силы H_c зависимость от частоты ν линейна для удельных потерь, а зависимость удельных потерь на перемагничивание P от частоты можно описать квадратичной функцией (см. ниже). Известно, что изменение коэрцитивной силы связано с изменением соотношения константы анизотропии к намагниченности. В свою очередь, изменение потерь на перемагничивание определяется частотной зависимостью силы ин-

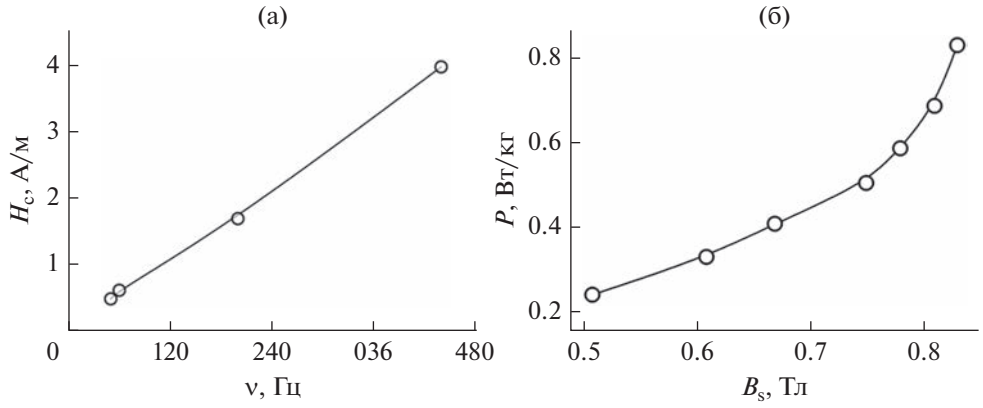

Рис. 5. Зависимости коэрцитивной силы H_c от частоты поля (а) и удельных потерь на перемагничивание P от магнитной индукции поля (б).

дукционного тока, удельного сопротивления ρ и ширины домена d и может быть представлено в виде $P \sim \nu^2 d^2/\rho$. Диаметр доменов d определяется толщиной ленты h, намагниченностью насыщения M_S, энергией связи спиновых моментов отдельных атомов σ, константой анизотропии K и равен $d = (2\sigma h/K)^{1/2}$; $\sigma = 4A(K + 2\pi M_S)^{1/2}$, а постоянная $A = njS^2/a$ определяется параметрами ближнего порядка: количеством ближайших магнитоактивных атомов n, обменным интегралом j, спином атома S и межатомным расстоянием a. В таком случае можно заключить, что потери на перемагничивание в большей степени связаны с вихревыми потерями, которые квадратично зависят от частоты. Более того, потери на перемагничивание связаны с шириной доменов, которая не является лимитирующей, т.к. она незначительно изменяется с ростом частоты. Учитывая относительно слабую зависимость H_c от частоты, следует ожидать и незначительного изменения ширины домена d от частоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние импульсного магнитного поля на доменную структуру, вихревые потери при перемагничивании быстрозакаленных ленточных аморфных сплавов Fe(Ni, Cu)(SiB) при частотах 50–1000 Гц.

Результаты проведенных исследований структуры поверхности и магнитных свойств фольги методами АСМ, МСМ и РЭМ показали, что при определенных параметрах магнитного воздействия наблюдаются изменения магнитных свойств материала при неизменной концентрации присутствующих фаз. Наиболее сильные изменения претерпевают энергия перемагничивания, определяемая по площади петли магнитного гистерезиса, коэффициент прямоугольности петли гистерезиса и остаточная намагниченность. Установлено, что потери на перемагничивание в большой степени связаны с потерями, обусловленными вихревыми токами, и связаны с шириной доменов (около 1.5 нм), которая зависит от режимов магнито-импульсной обработки незначительно. Полученные результаты исследований могут быть использованы для уточнения методики снятия напряжений, возникающих в процессе изготовления аморфных лент.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271).

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Глезер А.М., Молотилов Б.В.* Структура и механические свойства аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992. 207 с.
2. *Стародубцев Ю.Н., Белозеров В.Я.* Магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов. Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2002. 376 с.
3. *Стогней О.В.* Физика аморфных металлических сплавов. Учебное пособие. Воронеж, 2007. 139 с.
4. *Глезер А.М., Плотникова М.Р.* // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Сер. математика, физика. 2011. № 11(106). Вып. 23. С. 159.
5. *Драгошанский Ю.Н., Пудов В.И.* // Физика и химия обработки материалов. 2013. № 3. С. 44.
6. *Стародубцев Ю., Белозеров В.* // Силовая электроника. 2009. № 2. С. 86.
7. *Сокол-Кутыловский О.Л.* // Международный научно-исследовательский журн. 2016. № 5-3(47). С. 176.

8. *Alshits V.I., Darinskaya E.V., Koldaeva M.V., Petrzhik E.A.* // Crystallography Reports. 2003. V. 48. № 5. P. 768. https://www.doi.org/10.1134/1.1612598

9. *Shipko M.N., Tikhonov A.I., Stepovich M.A., Viryus A.A., Kaminskaya T.P., Korovushkin V.V., Savchenko E.S., Eremin I.V.* // Bull. RAS: Phys. 2018. V. 82. № 8. P. 988. https://www.doi.org/10.3103/S1062873818080373

10. *Viryus A.A., Kaminskaya T.P., Shipko M.N., Bakhteeva N.D., Korovushkin V.V., Savchenko A.G., Stepovich M.A., Savchenko E.S. and Todorova E.V.* // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Engineer. 2020. V. 848. № 012085. https://www.doi.org/10.1088/1757-899X/848/1/012085

11. *Shipko M.N., Sibirev A.L., Stepovich M.A., Tikhonov A.I., Savchenko E.V.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. № 5. P. 970. https://www.doi.org/10.1134/S1027451021050190.

12. *Shipko M.N., Stepovich M.A., Sibirev A.L., Tikhonov A.I., Savchenko E.S. Kaminskaya T.P.* // Bull. RAS: Phys. 2021. V. 85. № 11. P. 1191. https://www.doi.org/10.3103/S1062873821110356

13. *Шипко М.Н., Степович М.А., Полетаев В.А., Костюк В.Х.* // Вестник Ивановского государственного энергетического университета. 2011. № 5. С. 49.

14. *Шипко М.Н., Степович М.А., Староверов Б.А., Костюк В.Х.* // Промышленные АСУ и контроллеры. 2012. № 1. С. 2.

15. *Вирюс А.А., Каминская Т.П., Шипко М.Н., Степович М.А.* // Физика и химия обработки материалов. 2013. № 2. С. 71.

16. *Миронов В.Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. Нижний Новгород: Институт физики микроструктур РАН, 2004. 114 с.

17. *Сазанова Т.С., Воротынцев И.В.* Атомно-силовая микроскопия: принцип, устройство, применение. Нижний Новгород: НГТУ, 2016. 107 с.

18. Scanning Microscopy for Nanotechnology. Technicues and Applications / Ed. Zhou W., Wang Z.L. Springer Science + Business Media, LLC, 2006. 522 p.

19. *Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R., Ritchie N.W., Scott J.H.J., Joy D.C.* Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. N.Y. Inc.: Springer-Verlag, 2018. 550 p.

20. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука, 1984. 208 с.

On the Effect of Magnetic Pulsed Treatment on the Surface Structure and Magnetic Properties of Tape Amorphous Alloys Fe(Ni, Cu)(SiB)

M. N. Shipko[1, *], T. P. Kaminskaya[2], M. A. Stepovich[3], A. A. Viryus[4], A. I. Tikhonov[1]

[1]*Lenin Ivanovo State Power Engineering University, Ivanovo, 153003 Russia*

[2]*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

[3]*Tsiolkovsky Kaluga State University, Kaluga, 248023 Russia*

[4]*Academician Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

**e-mail: michael-1946@mail.ru*

The methods of scanning electron, atomic force, and magnetic force microscopy, together with measurements of the magnetic characteristics before and after exposure to pulses of a weak magnetic field (10–100 kA/m) of low frequency (10–20 Hz), were used to study the features of the surface state that determine the domain structure, magnetic properties and magnetic losses during magnetization reversal of ribbon amorphous Fe(Ni, Cu)(SiB) alloys obtained by ultrafast cooling by melt spraying on a rotating drum. Both surfaces of the foils were studied: the surfaces of the samples adjacent to the copper drum, which had an inhomogeneous structure characteristic of all rapidly quenched samples, and other sides of the foils, the surfaces of which were more even, which made them look shiny. When studying the surfaces of foils by atomic force microscopy after their magnetic pulse processing, no changes in the nature of the surface structure were found. The changes were recorded on the images of the shiny side of the samples by magnetic force microscopy. If no domain structure was observed before magnetic pulse treatment, then after magnetic pulse treatment, stripe domains with a width of 0.6–0.8 nm and closing domains with a width of 1.0–1.6 nm were found on structural defects, and in some areas of the surface, along with this, a weak magnetic contrast in the form of large and small domains with a shape close to triangular. It has been established that the magnetization reversal losses are largely related to the losses caused by eddy currents and are related to the domain width (about 1.5 nm), which depends only slightly on the modes of magnetic pulse processing. The obtained research results can be used to refine the technique for relieving stresses arising in the process of manufacturing amorphous ribbons.

Keywords: amorphous alloys, magnetic domains, surface, scanning electron, atomic force and magnetic force microscopy.

УДК 546.621:785.6:539.533

ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ БЫСТРО ЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВА Al–Mg–Li–Sc–Zr ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

© 2023 г. И. А. Столяр[a], *, В. Г. Шепелевич[a], И. И. Ташлыкова-Бушкевич[b], **, E. Wendler[c]

[a] *Белорусский государственный университет, Минск, 220050 Беларусь*

[b] *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, 220013 Беларусь*

[c] *Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena, 07743 Germany*

**e-mail: uyluana@gmail.com*

***e-mail: iya.itb@bsuir.by*

Поступила в редакцию 26.06.2022 г.
После доработки 22.07.2022 г.
Принята к публикации 22.07.2022 г.

Исследовано влияние термообработки на распределение лития по глубине поверхностных слоев быстро затвердевших фольг промышленного сплава Al–Mg–Li–Sc–Zr (1421), полученных сверхбыстрой закалкой из жидкой фазы методом одностороннего охлаждения на внутренней поверхности вращающегося медного цилиндра. Методом дифракции обратно отраженных электронов определено, что свежезакаленные фольги имеют микрозеренную структуру с размером зерна в среднем 12 мкм и текстуру [111]. С помощью атомно-силовой микроскопии получено, что свободная поверхность фольг характеризуется мелкоячеистой структурой, которая также наблюдается в области каверн и впадин на контактной стороне. Шероховатость поверхности фольг составляет от 44 до 56 нм. Закономерности глубинного распределения лития в отожженных образцах установлены методом мгновенных ядерных реакций с использованием ядерной реакции на протонах (p, α). Получено, что при низкотемпературном отжиге поверхностные и глубинные слои образцов обеднены литием, который распределен по глубине фольг равномерно. Обнаруженное в приповерхностной области фольг кратное повышение концентрации лития установлено при высокотемпературном отжиге, приводящем к формированию градиентной по составу структуре фольг. Обсуждается влияние структурно-фазовых изменений, обусловленных распадом пересыщенного твердого раствора с выделением литийсодержащих фаз, на поведение лития в интервале температур отжига 150–380°C.

Ключевые слова: высокоскоростная кристаллизация, сплав Al–Mg–Li–Sc–Zr, литий, дифракция обратно отраженных электронов, атомно-силовая микроскопия, анализ ядерных реакций.

DOI: 10.31857/S1028096023020139, **EDN:** DTKBFU

ВВЕДЕНИЕ

Основными промышленными потребителями алюминий-магниевых сплавов являются порошковая металлургия, машиностроение, приборостроение и предприятия, создающие авиакосмическую технику, для которых важно улучшение динамических характеристик изделий и снижение расхода топлива благодаря увеличению весовой эффективности. Двойные сплавы Al–Mg – это основа термически не упрочняемых сплавов серии 5XXX по международной классификации [1] (по отечественной классификации сплавы типа АМг). Добавка к магнийсодержащим алюминиевым сплавам лития, который является самым легким металлом, несмотря на усложнение технологии выплавки изделий из-за химической неоднородности слитков, приводит к значительному снижению плотности и увеличению модуля Юнга изделий. Повышение уровня механических свойств сплавов, в том числе прочности, достигается за счет выделения в ходе термической обработки упрочняющих метастабильных фаз с литием – δ' (Al_3Li) и S_1 (Al_2LiMg) [2, 3].

Поскольку современный уровень развития авиационной промышленности предъявляет возрастающие требования к эксплуатационным характеристикам промышленных сплавов на основе системы Al–Mg–Li в условиях повышенных температур и влажности, для улучшения комплекса уникальных свойств, которыми они обладают,

целесообразно использовать легирование редкоземельными и переходными металлами. Например, среди достоинств многокомпонентных сплавов системы Al–Mg, легированных скандием совместно с цирконием, который замещает часть дорогостоящего скандия, выделяют высокие пластичность и термостабильность дисперсоидов при высокой коррозионной стойкости, умеренной прочности и хорошей свариваемости [4–6]. Однако многие из легирующих компонентов промышленных алюминиевых сплавов в равновесных условиях малорастворимы в алюминии. Поэтому для расширения номенклатуры изделий из магнийсодержащих алюминиевых сплавов активно ведется поиск ресурсосберегающих технологий синтеза сплавов Al–Mg разных систем легирования и оптимальных режимов упрочняющей термообработки [4, 7, 8], решающих проблему отрицательного влияния температурных воздействий на физико-механические и химические свойства материалов. В частности, дополнительное легирование магнийсодержащих алюминиевых сплавов редкоземельными и переходными металлами особенно эффективно при высокоскоростной кристаллизации [1, 9]. В быстро затвердевших материалах модифицирование структуры [10] обеспечивается за счет образования аномально пересыщенных твердых растворов, диспергирования структурных составляющих и формирования метастабильных промежуточных фаз.

Для промышленного использования быстро затвердевших сплавов требуется глубокое понимание структурно-фазовых превращений, происходящих при термообработке, и их влияния на свойства сплавов. Полученные ранее экспериментальные данные [11, 12] указывают на перспективы улучшения свойств сплавов системы Al–Mg–Li в результате высокоскоростной кристаллизации. Особый интерес представляет обнаруженный эффект влияния формирования метастабильной Li-содержащей фазы переменного состава $Al(Mg,Sc,Zr,Li)_x$ при температурах около 300°C на механические свойства быстро затвердевших фольг промышленного сплава Al–Mg–Li–Sc–Zr (1421), поскольку эта температура удовлетворяет условиям эксплуатации при повышенных температурах и близка к температуре, оптимальной для получения массивных изделий путем компактирования быстро затвердевших образцов. Поэтому научно-практический интерес представляет детальное изучение зависимости микроструктуры и элементного состава приповерхностных слоев быстро затвердевшего сплава Al–Mg–Li–Sc–Zr от температуры отжига для определения структурно-фазовой стабильности материала. Как известно, значительное влияние на свойства материалов на основе алюминия оказывает защитная оксидная пленка, в формировании которой в случае сплава 1421 участвует также и литий. Его поведение недостаточно изучено в многокомпонентных алюминиевых сплавах, подвергнутых термообработке. В частности, профилирование лития по глубине в алюминиевых сплавах невозможно выполнить с помощью традиционных методов, например, рентгеноспектрального микроанализа. Альтернативно применяемые методы измерения микротвердости или электросопротивления [13–15] также не позволяют получить однозначную количественную информацию о содержании лития в поверхностных слоях и на глубине сплавов до и после отжига.

Целью настоящей работы было ядерно-физическое изучение состава поверхностных слоев быстро затвердевших фольг сплава Al–Mg–Li–Sc–Zr после термообработки. Комплексное исследование структуры поверхности образцов проводили методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), дифракции обратно рассеянных электронов и спектрометрии частиц-продуктов ядерных реакций. Использование АСМ для микроструктурных исследований, визуализации и классификации морфологии поверхности свежезакаленных образцов, а также дополнительное применение дифракции обратно рассеянных электронов позволяет без предварительной подготовки фольг изучить их зеренную структуру. Важным преимуществом ядерно-физического метода мгновенных ядерных реакций является то, что с его помощью можно решить проблему обнаружения и количественного измерения профилей распределения по глубине фольг такого легкого элемента, как литий, в зависимости от условий термообработки алюминиевого сплава. Кроме того, данный метод является неразрушающим и характеризуется высоким разрешением и точностью.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Фольги алюминиевого промышленного сплава 1421 (Al–5.8 ат. % Mg–8.1 ат. % Li–0.03 ат. % Zr–0.11 ат. % Sc) получали методом высокоскоростной кристаллизации из расплава на внутренней поверхности вращающегося медного цилиндра диаметром 20 см. При скорости вращения цилиндра 1500 об./мин скорость охлаждения расплава составила порядка 10^6 K/c [16]. Толщина исследуемых фольг была 60–80 мкм. Считали, что сторона *А* – контактная поверхность фольг, прилегающая к медному цилиндру, сторона *Б* – свободная поверхность фольг, контактирующая с воздухом. Изотермический отжиг фольг проводили при температурах 150, 220, 300 и 380°C, выдерживая 1 ч при каждой температуре.

Морфологию поверхности свежезакаленных фольг изучали с использованием атомно-силового микроскопа NT-206 в контактном режиме с последующей обработкой изображений размером

20 × 20 мкм с помощью программ SurfaceXplorer и SurfaceView (ОДО “Микротестмашины”, Беларусь [17]). Картины дифракции обратно рассеянных электронов для анализа зеренной структуры фольг были получены в растровом электронном микроскопе марки LEO1455VP с приставкой HKL CHANNEL5 при ускоряющем напряжении 20 кВ с использованием EBSD-детектора. Шаг сканирования составлял 2 мкм. Количественный анализ зеренной структуры был выполнен методом секущих с помощью математического пакета OriginPro.

Для изучения перераспределения лития в фольгах сплава 1421 при термообработке применяли метод мгновенных ядерных реакций с использованием ядерной реакции $^{7}Li(p,\alpha)^{4}He$ при облучении свежезакаленных и отожженных фольг ускоренными протонами с энергией 1.4 МэВ. Измерения выполняли на ускорителе-тандентроне (3MB) JULIA (Jena University Laboratory for Ion Acceleration) с разрешением детектора 15 кэВ. Детектор в экспериментах находился под углом $\theta = 170°$. Диаметр падающего на мишень пучка составлял 1 мм. Полученные спектры частиц были нормализованы на высоту выхода обратно рассеянных протонов в левой границе спектра, т.е. в наименьшем канале низкоэнергетической области спектра. Тестовые опыты [18], проведенные методом мгновенных ядерных реакций с образцом из ниобата лития ($LiNbO_3$), содержащего 20 ат. % лития, позволили с применением компьютерной программы SIMNRA [19] для обработки спектров определить концентрацию лития в фольгах с погрешностью 11%. Методология обработки экспериментальных спектров обратно рассеянных протонов и α-частиц, образующихся в результате ядерной реакции (p, α), описана ранее в [12]. Глубина анализа распределения лития по толщине фольг составила 22 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, 1б показаны типичные двумерные топографические изображения поверхностей свежезакаленных фольг сплава 1421. Геометрические характеристики ансамбля шероховатостей обеих поверхностей подобны. Высота пиков на отдельных участках поверхности *А* может составлять 200 нм, а глубина впадин – 160 нм (рис. 1в). С противоположной стороны максимальный перепад рельефа на отдельных участках поверхности *Б* достигает ~270 нм (рис. 1г). Обе поверхности *А* и *Б* характеризуются ячеистой структурой: на поверхности *А* ячейки присутствуют в области впадин и воздушных каверн, а на поверхности *Б* – на всей изученной площади поверхности. Размер ячеек на стороне *А* достигает 4 мкм, уменьшаясь до 1 мкм на стороне *Б*. Искажения изображения в виде белых точек (рис. 1б) учитывали, как артефакты взаимодействия зонда с поверхностью и исключали из анализа с помощью стандартных алгоритмов, исправляющих влияние геометрии зонда на АСМ-изображения. Измеренное значение параметра шероховатости R_a для поверхностей *А* и *Б* фольг составляет 56 и 44 нм соответственно.

Анализ картин дифракции обратно рассеянных электронов показал, что при использованном методе закалки на охлаждающей поверхности вращающегося цилиндра полученные фольги сплава 1421 микрокристаллические. В них формируется микрозеренная структура. На рис. 2а показан фрагмент высокоразрешающей дифракционной карты типичного участка поверхности быстро затвердевшего сплава 1421. Помимо участков с мелкими зернами среднего размера до 3 мкм наблюдаются также участки с более крупными зернами размером до 20 мкм. На рис. 2а дополнительно приведена цветовая шкала ориентаций в пространстве обратных полюсных фигур для ГЦК-решетки. Согласно полученным ориентационным картам в быстро затвердевших фольгах сплава 1421 формируется текстура [111].

Экспериментальные данные о зеренной структуре, полученные методом дифракции обратно рассеянных электронов для поверхности *А* фольг сплава 1421 (рис. 2а), были аппроксимированы с помощью распределения Гаусса в математическом пакете OriginPro (рис. 2б) с коэффициентом детерминации COD (R^2), равным 0.88 (табл. 1). Как видно из рисунка, распределение по размерным группам хорд случайных секущих на сечениях зерен может быть описано суперпозицией пяти гауссовых распределений. В качестве параметров моделирования пиков определяли положение (ℓ_{max}), высоту (f_{max}), нормированную площадь (S), а также ширину пика на полувысоте (FWHM) (табл. 1). Средняя длина $\overline{\ell}$ хорд зерен поверхности *А* равна 7.85 мкм. Если учесть, что форма зерен полигональная (рис. 2а), то согласно расчетам по известной методике [20] средний размер зерен фольг составляет около 12 мкм.

Как следует из табл. 1, ширина и положения пиков распределения хорд сечений зерен флуктуируют в случае мелких и более крупных зерен. Амплитуды f_{max} пиков распределения по размерам хорд сечений мелких зерен размером до 5 мкм в среднем в 17 раз выше по сравнению с хордами сечений крупных зерен. В группах более мелких зерен основная доля хорд попадает в размерные группы в интервале от 1 до 5 мкм, а в случае более крупных зерен – от 7 до 13 мкм.

Экспериментальные спектры частиц (рис. 3, 4) были получены для свежезакаленных и отожженных фольг сплава 1421 при облучении их ускоренными протонами. Они представляют собой спек-

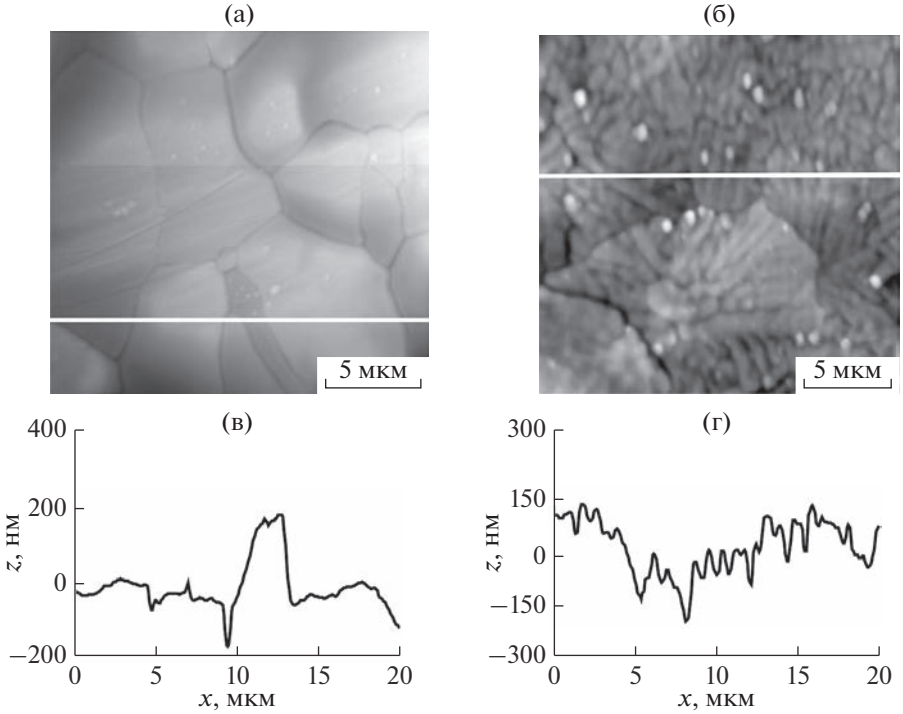

Рис. 1. АСМ-изображения поверхностей *А* (а) и *Б* (б) свежезакаленных фольг сплава 1421 и соответствующие диаграммы распределения неровностей (в) и (г) вдоль линий сканирования, выделенных на (а) и (б).

тры обратно рассеянных протонов и α-частиц, образующихся в результате ядерной реакции (p, α). Как видно из рис. 3, в левой области экспериментальных спектров, где регистрируются обратно рассеянные протоны, на шкале каналов отмечены стрелками положения хорошо различимых сигналов алюминия и лития, а также сопутствующих элементов кислорода и углерода, локализованных вблизи поверхностей фольги. Поскольку магний является соседним по массе для алюминия элементом, в спектрах сигналы алюминия и магния визуально не различаются. Сигналы легирующих элементов Sc и Zr в спектрах обратно рассеянных протонов также определить не представляется возможным из-за их малой концентрации в сплаве 1421. В правой области спектров регистрируются α-частицы из реакции ^{7}Li(p, α)^{4}He с литием-7, позволяющие исследовать его содержание в образцах.

Типичные спектры α-частиц, полученные от поверхностей *А* и *Б* свежезакаленных фольг сплава 1421 (рис. 3), хорошо согласуются друг с другом, указывая на то, что существенное различие в концентрации лития в областях обеих сторон фольг отсутствует. В предварительно выполненных экспериментах [12] глубинные профили лития, рассчитанные из спектров ядерной реакции ^{7}Li(p, α)^{4}He с помощью программы SIMNRA, показали, что сигнал лития разрешается до глубины 22 мкм. Литий по глубине фольг в изученных слоях распределен равномерно. Его измеренная концентрация составляет 9.0 ат. % и отличается от

Таблица 1. Параметры моделирования, аппроксимирующего гистограмму распределения хорд сечений зерен по размерным группам на поверхности *А* фольг сплава 1421 (рис. 2а)

Метод секущих	OriginPro				
$\overline{\ell}$, мкм	ℓ_{max}, мкм	f_{max}, %	S, %	FWHM	COD (R^2)
7.85 ± 0.79	2.42 ± 0.80	35.23	50.23	1.87	0.88
	4.88 ± 1.05	17.91	36.08	2.47	
	9.76 ± 2.0	2.14	8.14	4.65	
	14.63 ± 0.83	1.99	3.16	1.94	
	19.51 ± 1.52	0.82	2.39	3.57	

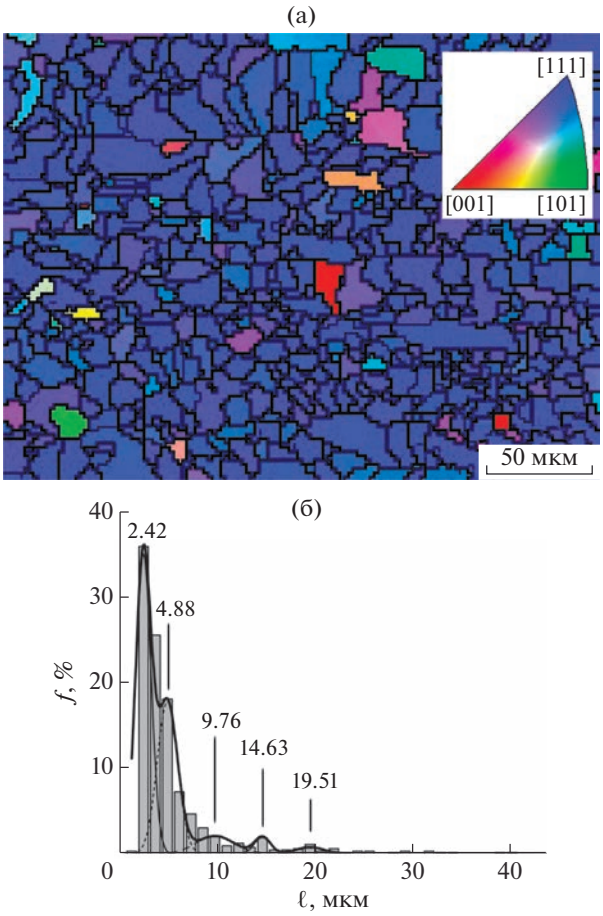

Рис. 2. Типичная карта поверхности *А* свежезакаленных фольг сплава 1421, полученная методом дифракции обратно рассеянных электронов (а) (на вставке – цветовая кодировка кристаллографических ориентаций зерен), и соответствующая гистограмма распределения по размерам хорд сечений зерен данного участка поверхности фольги (б).

расчетного содержания в сплаве в пределах погрешности измерений методом мгновенных ядерных реакций.

Известно, что определение композиционного состава образцов возможно при сравнении интегрированных сигналов компонентов в спектрах рассеянных протонов и продуктов (p, α)-реакции. Это позволило построить (рис. 5а) температурную зависимость нормализованного выхода частиц лития и кислорода в спектрах, полученных при облучении ускоренными протонами отожженных фольг сплава 1421. Сигналы указанных элементов были нормализованы на их высоту в спектре исходного (свежезакаленного) образца. Выполненные измерения позволили оценить содержание лития в приповерхностном слое (~0.5 мкм) и на максимально детектируемой глубине (~20 мкм) фольг, а кислорода – в тонком приповерхностном слое (до 0.1 мкм). Как следует из характера изменения с ростом температуры отжига формы сигналов лития в спектрах мгновенных ядерных реакций (рис. 4), при низкотемпературном отжиге (150 и 220°C) наблюдается снижение концентрации лития в анализируемом слое поверхностей *А* и *Б*, включая приповерхностную область фольг, а также на их глубине. Степень оксидации поверхности растет незначительно. С повышением температуры отжига обнаружен рост содержания лития в детектируемых слоях фольг. Наибольший эффект наблюдается в спектрах мгновенных ядерных реакций фольг, отожженных при 380°C, где высота сигнала лития в приповерхностных областях *А* и *Б* кратно увеличивается. Также возрастает выход кислорода в спектрах обратно рассеянных протонов.

Как видно из рис. 5а, выходы α-частиц из атомов лития в приповерхностной области поверхностей *А* и *Б* исходной фольги и фольг, отожженных при температурах 150, 220, 300 и 380°C, относятся, соответственно, как 1 : 0.86 : 0.55 : 0.80 : 2.05 и 1 : 0.86 : 0.55 : 0.80 : 1.48. В то же время установлено, что содержание лития в массиве не зависит от анализируемой поверхности. Для исходной и отожженных при температурах 150, 220, 300 и 380°C фольг в массиве получены следующие со-

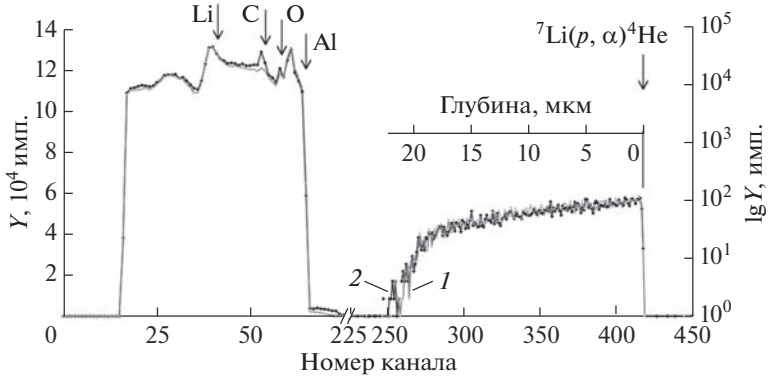

Рис. 3. Типичный спектр рассеянных протонов и продуктов (p, α)-реакции для поверхностей *А* (1) и *Б* (2) свежезакаленных фольг сплава 1421.

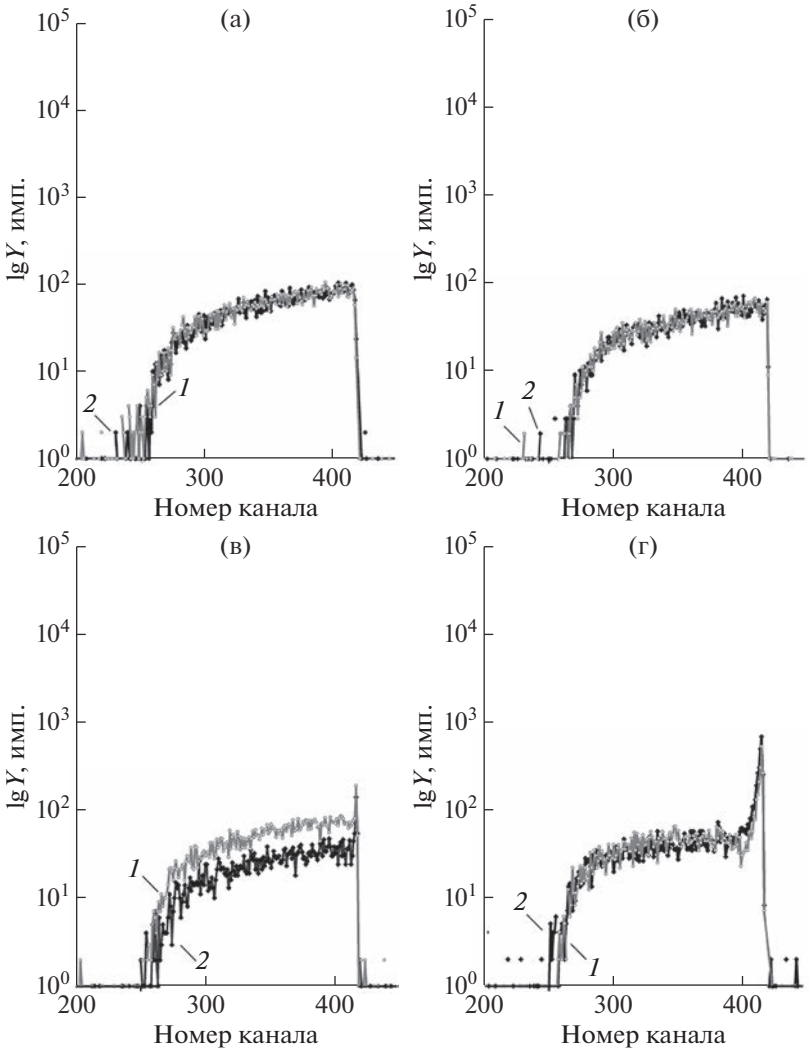

Рис. 4. Спектры α-частиц из реакции ^{7}Li(p, α)^{4}He для поверхностей *А* (*1*) и *Б* (*2*) фольг сплава 1421, отожженных при температурах 150 (а), 220 (б), 300 (в) и 380°С (г).

отношения: 1 : 0.90 : 0.57 : 0.73 : 0.54. Выполненное ранее [12] с помощью программы SIMNRA послойное профилирование лития по глубине свежезакаленных и отожженных при 380°С в течение 1 ч фольг позволило построить гистограмму изменения концентрации лития в приповерхностной области и на глубине фольг в зависимости от анализируемой поверхности и температуры отжига (рис. 5б) на основе данных рис. 5а. Таким образом, только для температуры отжига 380°С степень обогащения приповерхностной области поверхности *А* выше в 1.4 раза, чем поверхности *Б* (рис. 5б). Во всех остальных случаях в изученном интервале температур отжига содержание лития вблизи противоположных поверхностей фольг в пределах погрешности одинаково.

В современном материаловедении понятие “закалка из расплава” означает операцию термической обработки, связанную с нагревом, выдерживанием и быстрым охлаждением расплавленного сплава с целью получения материалов с уникальным сочетанием свойств. Методы центробежной закалки, спиннингования, облучения поверхности электронными или лазерными пучками, а также левитации, позволяющие получить высокие скорости охлаждения, используются в современных экспериментальных разработках и промышленных технологиях [10, 21]. В настоящее время на практике успешно применяют массивные изделия, прессованные из быстро затвердевших фольг сплавов, а также разрабатывают материалы припоев коррозионностойких покрытий для упрочнения композиционных материалов. Быстро затвердевшие сплавы используют как в исходном (фольги, чешуйки, а также ленты и порошки), так и в консолидированном состоянии,

управляя их физическими свойствами за счет термообработки.

Достаточно высокая коррозионная стойкость алюминиевых сплавов, несмотря на высокую химическую активность алюминия, обусловлена самопроизвольным образованием на поверхности материалов защитной оксидно-гидроксидной пленки [22] и объясняется явлениями пассивности в агрессивных средах. На коррозионную стойкость сплавов значительное влияние оказывает структурно-фазовое состояние поверхностного слоя, элементный состав которого определяется также температурой термообработки. Поэтому прикладное значение результатов настоящего исследования заключается в том, что полученные оригинальные данные позволяют определить взаимосвязь между поведением лития при отжиге сплава системы Al–Mg–Li и фазовыми превращениями в быстро затвердевшем сплаве 1421 при отжиге.

На рис. 6 показана схематичная диаграмма, построенная на основе ранее полученных результатов [11, 12, 23], наглядно сопоставляющая температурную зависимость микротвердости фольг сплава 1421 при изохронном отжиге и температурные интервалы выделения литийсодержащих фаз при термообработке. Таким образом, установленные закономерности перераспределения лития в результате низко- и высокотемпературного отжигов микрокристаллических быстро затвердевших фольг сплава 1421 можно объяснить структурно-фазовыми изменениями в образцах в исследованном интервале температур отжига 150–380°C, обусловленными распадом пересыщенного твердого раствора с последовательным выделением следующих интерметаллидных фаз, содержащих литий: метастабильная δ′-фаза (Al_3Li), стабильная δ-фаза (AlLi), метастабильная фаза S_1 (Al_2MgLi) и обнаруженная в [11] метастабильная фаза переменного состава $Al(Mg,Sc,Zr,Li)_x$. Немонотонный характер изменения микротвердости при изохронном отжиге подтверждает известный факт, что выделение стабильных фаз вызывает более слабое упрочнение сплавов, чем выделение метастабильных фаз [24]. Значительное уменьшение микротвердости при нагреве фольг сплава выше 400°C может быть объяснено укрупнением интерметаллидных выделений и затем их растворением, а также процессами рекристаллизации, сопровождающимися ростом зерен. Температурный порог рекристаллизации быстро затвердевшего сплава 1421 повышен за счет выделения частиц фаз $Al(Mg,Sc,Zr,Li)_x$ и S_1 на границах зерен фольг. Об этом свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа, поскольку текстура [111], начинающая ослабевать при температурах отжига выше 350°C, частично сохраняется до 450°C [25]. Дополнительно отметим, что с помощью рентгеноструктурного анализа также было обнаружено, что на поверхности фольг литий вступает в реакцию с кислородом, образуя пероксид Li_2O_2 [12].

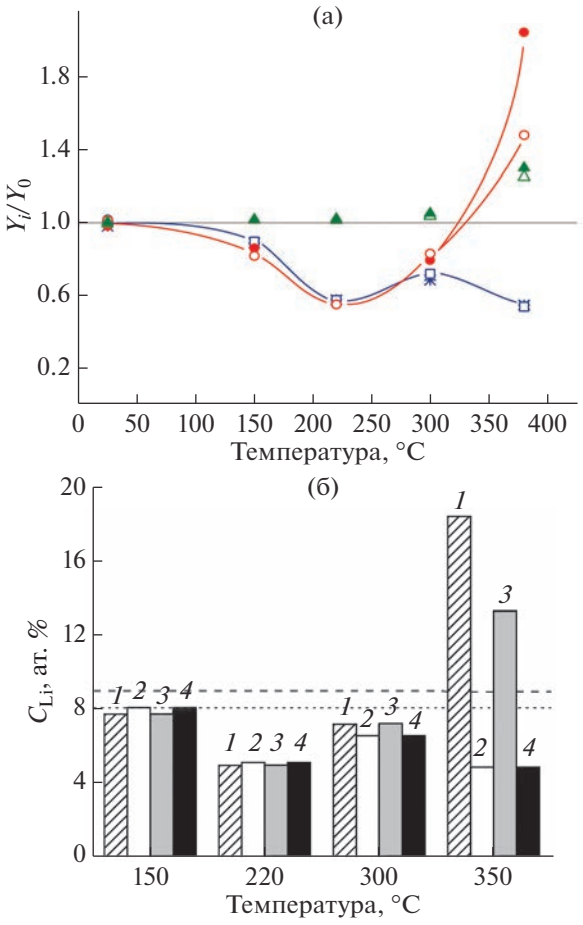

Рис. 5. Температурная зависимость (а) нормализованного выхода частиц лития (кружки) и кислорода (треугольники) в спектрах α-частиц и протонов, рассеянных поверхностями *А* (пустые символы) и *Б* (закрашенные символы) фольг сплава 1421 (содержание лития на глубине обозначено квадратами (сторона *А*) и звездочками (сторона *Б*), Y_i и Y_0 – выходы *i*-го элемента в экспериментальных спектрах отожженного и свежезакаленного образца соответственно). Гистограмма (б) изменения концентрации лития в приповерхностной области (*1*, *3*) и на глубине фольг (*2*, *4*) в зависимости от температуры отжига для сторон *А* (*1*, *2*) и *Б* (*3*, *4*) (горизонтальные штриховая и пунктирная линии задают профиль распределения лития в свежезакаленной фольге, смоделированный программой SIMNRA [12], и расчетное содержание лития в сплаве 1421 соответственно).

При обсуждении обнаруженных закономерностей изменения переменного состава приповерхностных областей сплава системы Al–Mg–Li при термообработке необходимо обратить внимание на то, что разрозненная и противоречивая информация о поведении лития в алюминиевых сплавах касается, к сожалению, ограниченных

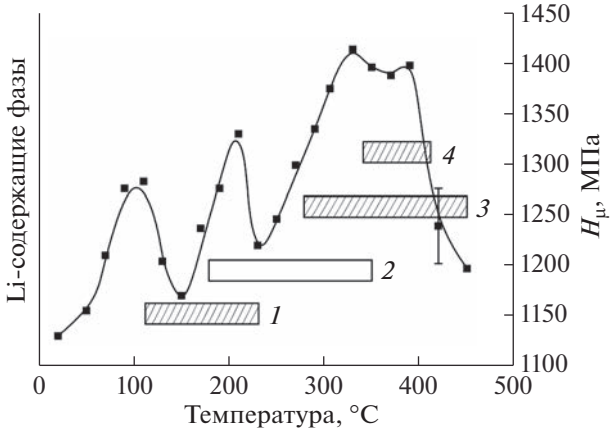

Рис. 6. Схематическая диаграмма температурной зависимости микротвердости и фазовых превращений с выделением литийсодержащих фаз Al_3Li (δ') (*1*), AlLi (δ) (*2*), Al_2LiMg (S_1) (3), $Al(Mg,Sc,Zr,Li)_x$ (*4*) в фольгах сплава 1421. Температурные интервалы для метастабильных фаз показаны с помощью штриховки, для стабильной фазы – контуром без штриховки. По авторским данным [11, 12, 23].

температурных и концентрационных интервалов. Исследователи сталкиваются с многочисленными сложностями при интерпретации данных, полученных с помощью косвенных методов, о распределении лития в поверхностных слоях алюминиевых сплавов [13–15, 26–28]. В редких работах сообщается об обеднении литием приповерхностного слоя сплавов в результате отжига при повышенных температурах [14, 29–31]. С одной стороны, например, при изучении процессов пассивации в отожженных, а затем нормализованных бинарных сплавах Al–Li авторы [30] сообщают, что с ростом расчетного содержания лития в сплаве от 1 до 2 мас. % (от 3.4 до 7.4 ат. % Li соответственно) наблюдается повышение степени коррозионной устойчивости. Авторы используют данные фотоэлектронной спектроскопии, полученные после ионного травления поверхности сплавов, и объясняют обнаруженный эффект внедрением Li_2O в пассивную пленку на поверхности металла. Стоит отметить, что в эксперименте сплав Al–1 мас. % Li отжигали при 350°C, а сплав Al–2 мас. % Li – при 450°C. К сожалению, повысив температуру отжига, авторы не рассмотрели вопрос, почему измеренная методом фотоэлектронной спектроскопии на поверхности образца сплава Al–2 мас. % Li концентрация лития оказалась на 23% ниже расчетной концентрации, составив 5.7 ат. % вместо 7.4 ат. %. В отожженном сплаве Al–1 мас. % Li измеренное содержание лития совпало с расчетным. В [31] авторы, сообщая о сходстве поведения магния и лития вблизи поверхности образцов при отжиге сплавов системы Al–Mg–Li, связали растворение преципитатов δ'-фазы вблизи поверхности образцов, установленное с помощью просвечивающей электронной микроскопии, с формированием обедненного литием поверхностного слоя. При переходе к отожженному сплаву системы Al–Cu–Mg–Zn авторы [31] обнаружили обогащение поверхностного слоя магнием в отсутствие лития. С этой точки зрения интересны результаты авторов [14], сообщивших о тенденции снижения степени обеднения приповерхностных слоев литием в интервале температур отжига 450–570°C в присутствии таких легирующих элементов, как магний и/или медь по сравнению с бинарными сплавами Al–Li. В то же время после обработки лазерным облучением ультрамелкозернистых сплавов 1420 и 1421, полученных с помощью интенсивной пластической деформации, авторы [26, 27] сообщают об обогащении оксидной пленки литием со ссылкой на то, что литий является активным легко окисляемым металлом. Однако, во-первых, следует констатировать, что без указания измеренных численных значений концентрации лития, а также метода его профилирования по глубине данные результаты могут иметь только качественный характер [26, 27]. Во-вторых, из-за различий в методах получения образцов при высокоскоростной кристаллизации и интенсивной пластической деформации не следует ожидать прямого соответствия характеристик структуры и физико-механических свойств быстро затвердевших и ультрамелкозернистых материалов.

В настоящей работе исследования быстро затвердевших фольг сплава 1421 проведены в сравнительно широком интервале температур отжига. Установленное равномерное распределение лития в образцах, отожженных при температурах ниже 380°C, свидетельствует о достижении высокого уровня концентрационной однородности материала благодаря высокоскоростной кристаллизации. Основной причиной обнаруженной зависимости содержания лития в поверхностных слоях от термообработки образцов, по-видимому, является выделение литийсодержащих фаз в результате структурно-фазовых превращений при отжиге быстро затвердевшего сплава. Например, перераспределение лития в объеме фольг в интервале температур отжига 150–220°C, приводящее к обеднению литием приповерхностных и глубинных слоев (до 5 ат. % после 220°C отжига), очевидно, связано с выделением, а затем с растворением преципитатов δ'-фазы в быстро затвердевшем сплаве 1421 (рис. 5б, 6), что согласуется с данными авторов [31], описанными выше. Последующие преципитация δ-фазы и распад пересыщенного твердого раствора с выделением фазы S_1 сопровождаются ростом в приповерхностных слоях содержания лития (в среднем до 7 ат. %) при температуре отжига 300°C. Анализируя установленное кратное повышение содержания лития на поверхности быстро затвердевших

фольг сплава 1421 после высокотемпературного отжига при 380°С, сопровождающееся понижением его концентрации на глубине (4.9 ат. %), можно сделать вывод о том, что значительное обогащение поверхности литием из-за диффузии из объема на поверхность фольг, возможно, связано с растворением выделений фазы $Al(Mg,Sc,Zr,Li)_x$, а также структурной модификацией оксидной пленки при отжиге. Следовательно, для улучшения физико-механических свойств сплавов системы Al–Mg–Li, в том числе повышения их коррозионной стойкости, необходимо продолжение структурно-фазовых исследований с целью определения механизмов формирования и эволюции градиентной структуры поверхностных слоев фольг сплава 1421 при отжиге.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные свежезакаленные фольги быстро затвердевшего сплава 1421 имеют микрокристаллическую структуру и текстуру [111]. Распределение хорд случайных секущих на сечениях зерен по размерным группам может быть описано суперпозицией гауссовых распределений. Средний размер зерен на поверхности фольг составляет 12 мкм. Ячеистая структура наблюдается со стороны свободной поверхности и в области каверн и впадин контактной стороны. Шероховатость поверхности фольг изменяется от 44 до 57 нм.

Впервые показано, что перераспределение лития в результате термической обработки фольг коррелирует со структурно-фазовыми изменениями в быстро затвердевших образцах и связано с распадом пересыщенного твердого раствора и выделением литийсодержащих фаз. Установлена зависимость содержания лития в приповерхностном слое и на глубине фольг от температуры отжига. В области низкотемпературного отжига литий в пределах погрешности измерений распределен по глубине образцов равномерно. Содержание лития в детектируемом слое снижается в 1.8 раз в интервале температур отжига 150–220°С. С последующим ростом температуры отжига формируется градиентная структура в приповерхностных слоях фольг. При высокотемпературном отжиге (при 380°С) приповерхностная концентрация лития превышает его содержание на глубине более чем в три раза.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ведущего инженера С.В. Гусакову (Межвузовский центр обслуживания научных исследований, БГУ) за помощь при проведении экспериментов с использованием метода дифракции обратно рассеянных электронов. Один из соавторов (И.И. Т.-Б.) выражает благодарность Министерству образования Республики Беларусь за тревел-грант, выделенный для выполнения стажировки в Йенском университете им. Ф. Шиллера (22.11–05.12.2019, г. Йена, Германия).

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dorin T., Vahid A., Lamb J.* // Fundamentals of Aluminium Metallurgy / Ed. Lumley R.N. Cambridge: Woodhead Publishing Series, 2018. P. 387. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102063-0.00011-4
2. *Wang Y., Zhang Z., Wu R., Sun J., Jiao Y., Hou L., Zhang J., Li X., Zhang M.* // Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 745. № 1. P. 411. https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2019.01.011
3. *Колобнев Н.И.* // Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. № 7. С. 30.
4. *Tsaknopoulos K., Walde C., Champagne Jr., Cote D.* // JOM. 2019. V. 71. № 1. P. 435. https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.09.017
5. *Захаров В.В., Елагин В.И., Ростова Т.Д., Филатов Ю.А.* // Технология легких сплавов. 2010. № 1. С. 67.
6. *Нохрин А.В., Шадрина Я.С., Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Бобров А.А., Лихницкий К.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 2022. № 1. С. 24. https://doi.org/10.31857/S1028096022010113
7. *Dumitraschkewitz P., Stephan S.A., Stephenson L.T., Uggowitzer P.J., Pogatscher S.* // Adv. Eng. Mater. 2018. V. 20. P. 1800255. https://doi.org/10.1002/adem.201800255
8. *Zuiko I., Kaibyshev R.* // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 737. P. 401. https://doi.org/10.1088/1757-899X/1014/1/012063
9. *Березина А.Л., Сегида Е.А., Монастырская Т.А., Котко А.В.* // Металлофизика и новейшие технологии. 2008. № 6. С. 849.
10. *Kurz W., Rappaz M., Trivedi R.* // Int. Mater. Rev. 2020. V. 66. № 1. P. 30. https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1757894
11. *Шепелевич В.Г., Бушкевич И.А., Вендлер Э., Ташлыкова-Бушкевич И.И.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 6. С. 101. https://doi.org/10.1134/S020735281906012X
12. *Столяр И.А., Шепелевич В.Г., Вендлер Э., Ташлыкова-Бушкевич И.И.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 7. С. 96. https://doi.org/10.31857/S1028096021070190
13. *Schoeberl T., Kumar S.* // J. Alloy Compd. 1997. V. 255. P. 135. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02818-6
14. *Soni K.K., Williams D.B., Newbury D.E., Gillen G., Chi P., Bright D.S.* // Metall. Mater. Trans. A. 1993. V. 24. P. 2279. https://doi.org/10.1007/BF02648601
15. *Harvey J.-P., Singh S., Oishi K., Acheson B., Turcotte R., Pilon D., Lavoie J., Gange B.* // Mater. Des. 2021. V. 198. P. 109293. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109293

16. *Мирошниченко И.С.* Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982. 168 с.

17. *Суслов А.А., Чикунов В.В., Шашолко Д.И., Чижик С.А.* Атомно-силовой микроскоп NT-206: новые возможности // Докл. VI Белорус. семинара по сканирующей зондовой микроскопии БЕЛСЗМ-6. Минск, 2004. С. 123.

18. *Schmidt E., Ritter K., Gartner K., Wendler E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 409. P. 126. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.03.111

19. *Mayer M.* SIMNRA, a Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA. N.Y.: American Institute of Physics, 1999. 541 p.

20. *Салтыков С.А.* Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976. 272 с.

21. *Pinomaa T., Laukkanen A., Provatas N.* // MRS Bull. 2020. V. 45. № 11. P. 910. https://doi.org/10.1557/mrs.2020.274

22. *Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В.* Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлит, 2002. 336 с.

23. *Бушкевич И.А., Шепелевич В.Г., Ташлыкова-Бушкевич И.И., Адинцов Н.В., Кочерга М.В., Лобач Р.Д.* Рентгеноструктурный анализ фазовых превращений в быстрозатвердевшем сплаве Al–Mg–Li–Sc–Zr при отжиге // Матер. 5-й Междунар. науч.-практ. конф. “Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния”. Минск, 2019. С. 214.

24. *Новиков И.И.* Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.

25. *Бушкевич И.А., Бородын А.В., Фишкина Ю.Э., Ташлыкова-Бушкевич И.И.* // Сб. докл. VIII Междунар. науч. конф. Актуальные проблемы физики твердого тела. Минск: Ковчег, 2018. Т. 1. С. 134.

26. *Кикин П.Ю., Перевезенцев В.Н., Русин Е.Е., Землякова Н.В.* // Металловедение и термическая обработка металлов. 2012. № 8. С. 23.

27. *Кикин П.Ю., Перевезенцев В.Н., Русин Е.Е.* // Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. № 8.

28. *Minamino Y., Yamane T., Araki H.* // Metall. Mater. Trans. A. 1987. V. 18. P. 1536. https://doi.org/10.1007/BF02646667

29. *Фридляндер И.Н., Сандлер В.С., Никольская Т.И.* // Металловедение и термическая обработка металлов. 1983. № 7. С. 20.

30. *Wang H.N., Liu C.Z., Lu L.P., Li R.S., Lin D.* // Mater. Corros. 2017. V. 68. № 1. P. 58. https://doi.org/10.1002/maco.201609083

31. *Fox S., Flower H.M., McDarmaid D.S.* // Scr. Metall. 1986. V. 20. № 1. P. 71. https://doi.org/10.1016/0036-9748(86)90215-2

Nuclear Physical Study of the Composition of Near-Surface Layers of Rapidly Solidified Foils of Al–Mg–Li–Sc–Zr Alloy after Thermal Treatment

I. A. Stoliar[1, *], V. G. Shepelevich[1], I. I. Tashlykova-Bushkevich[2, **], E. Wendler[3]

[1]*Belarusian State University, Minsk, 220050 Belarus*

[2]*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, 220013 Belarus*

[3]*Friedrich Schiller University, Jena, 07743 Germany*

**e-mail: uyluana@gmail.com*

***e-mail: iya.itb@bsuir.by*

The influence of thermal treatment on the lithium distribution over the depth of near-surface layers was studied for rapidly solidified foils of industrial Al–Mg–Li–Sc–Zr alloy (1421) produced by ultra-rapid quenching from the molten state using unilateral cooling on the internal surface of rotating copper drum. It was found by electron backscatter diffraction that as-cast foils had a micrograin structure with an average grain size of 12 μm and a texture [111]. Using atomic force microscopy, it was determined that the air-side surface was characterized by a fine cellular structure, which was also observed in the area of caverns and cavities on the drum-side surface. The surface roughness of the foils was from 44 to 57 nm. The patterns of the lithium depth distribution in annealed specimens were established by nuclear reaction analysis using a proton-induced reaction (p, α). It was found that during low-temperature annealing, the near-surface and deep layers of the samples were depleted in lithium, which was evenly distributed over the foil depth. A multiple increase in the lithium concentration found in the near-surface region of the foils was established during high temperature annealing, resulting in the formation of a composition-gradient foil structure. The effect of structure and phase changes caused by the decomposition of a supersaturated solid solution with the precipitation of lithium-containing phases on the behavior of lithium in the annealing temperature range 150–380°C is discussed.

Keywords: rapid solidification, Al–Mg–Li–Zr–Sc alloy, lithium, electron backscatter diffraction, atomic force microscopy, nuclear reaction analysis.

УКД 546.02

ВЛИЯНИЕ ФЛУЕНСА ЭЛЕКТРОНОВ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В ПОЛЫХ ЧАСТИЦАХ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2023 г. В. Ю. Юрина[a, b, *], А. Н. Дудин[a], В. В. Нещименко[a, b, **], М. М. Михайлов[b]

[a] Амурский государственный университет, Благовещенск, 675027 Россия

[b] Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, 634050 Россия

*e-mail: viktoriay-09@mail.ru

**e-mail: v1ta1y@mail.ru

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.
После доработки 15.08.2022 г.
Принята к публикации 15.08.2022 г.

Исследовано влияние флуенса электронов с энергией 30 кэВ в диапазоне (1–7) × 10^{16} $см^{-2}$ на концентрацию центров окраски в полых частицах оксида алюминия микронного размера в сравнении с объемными микрочастицами Al_2O_3. Анализ проводили по спектрам диффузного отражения в области от 250 до 2500 нм *in situ*. Радиационную стойкость исследуемых микросфер оценивали относительно микрочастиц Al_2O_3 из анализа разностных спектров диффузного отражения, полученных вычитанием спектров после облучения из спектров необлученных образцов. Изменения разностных спектров диффузного отражения микрочастиц и микросфер оксида алюминия показали, что с увеличением флуенса электронов наведенное поглощение увеличивается во всем спектре. Установлено, что радиационная стойкость микросфер оксида алюминия к воздействию электронов с энергией 30 кэВ при флуенсе (1–7) × 10^{16} $см^{-2}$ больше по сравнению с радиационной стойкостью микрочастиц Al_2O_3. Увеличение радиационной стойкости полых частиц оксида алюминия обусловлено малой концентрацией радиационных дефектов анионной подрешетки.

Ключевые слова: оксид алюминия, микрочастицы, полые частицы, микросферы, спектры диффузного отражения, центры окраски, облучение, электроны, флуенс, дефекты.

DOI: 10.31857/S1028096023020152, **EDN:** DTOEQW

ВВЕДЕНИЕ

В качестве терморегулирующих покрытий класса “солнечный отражатель” космических аппаратов большой интерес представляют диффузно-отражающие покрытия. Для создания покрытий такого типа используют различные материалы [1, 2], обладающие невысокой стойкостью к воздействию факторов космического пространства при длительной эксплуатации (15 лет и более). Под действием различных видов излучения – солнечного, ультрафиолетового (УФ), протонов, электронов – в пигментах этих покрытий происходит деградация кристаллической решетки под действием квантов света и ионизирующего излучения с образованием различных видов дефектов. Такие нарушения структуры приводят к образованию центров окраски, которые уменьшают отражательную способность покрытия во всем спектре – от края фундаментального (собственного) поглощения до 2500 нм – и приводят к увеличению интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения. Наиболее низким коэффициентом α_S = 0.06–0.07 и высокой стабильностью к действию факторов космического пространства обладают кварцевые стекла с напыленными пленками из серебра или алюминия, однако они нетехнологичны при нанесении на радиаторы систем терморегулирования [3].

Одним из перспективных способов решения проблемы создания фото- и радиационно-стойких покрытий может быть использование в качестве пигмента микросфер – полых частиц с высокой удельной поверхностью. В настоящее время уже проведены исследования оптических свойств полых сферических частиц микронных размеров диоксида титана и оксида цинка при воздействии ионизирующих излучений [4–6] и установлено, что полые частицы в меньшей степени подвержены деградации оптических свойств при облучении по сравнению с объемными. Авторы данных исследований предполагают, что это связано с малыми ионизационными потерями энергии при прохождении заряженных частиц сквозь полые

частицы по сравнению с прохождением сквозь объемные сплошные частицы.

Оксид алюминия Al_2O_3 может существовать в различных кристаллических формах, таких как гамма-, дельта-, тета- и альфа-фазы. Этот материал универсален, является ярко выраженным диэлектриком, обладает высокими химической стойкостью и тугоплавкостью ($T_{пл}$ = 2318 K), хорошей прозрачностью в УФ, видимом, инфракрасном (ИК) диапазонах длин волн (0.2–6.0 мкм) [7]. Ширина запрещенной зоны E_g находится в пределах от 5.13 [8] до 7.0 эВ [9]. Существует множество подходов синтезирования полых сфер оксида алюминия таких как шаблонный метод, гидротермальный метод и метод плазменной дуги [10–12]. Обозначим дефекты по номенклатуре Кребе–Винка: ' – отрицательный заряд, X – нейтральный заряд, • – положительный заряд, V – вакансия, i – междоузлия. Энергия полос поглощения собственных точечных дефектов в монокристаллах Al_2O_3 имеет следующие значения (в эВ): $V_{Al}^{'''}$ – 6.91, V_O^X – 5.63, $V_O^{\bullet}$ – 5.4, 4.8, 4.15, $V_O^{\bullet\bullet}$ – 3.99, 2.7, O_i'' – 6.87, O_i' – 4.40, O_{sp}^0 – 7.40, $O_{sp}^{\bullet}$ – 1.71, $Al_i^{\bullet\bullet\bullet}$ – 6.99 [13–21]. Тогда полосы испускания этих дефектов будут, согласно [21], соответствовать (в эВ): $V_{Al}^{'''}$ – 0.59, V_{Al}'' – 6.34, V_O^X – 1.87, $V_O^{\bullet}$ – 3.35 и 1.93, $V_O^{\bullet\bullet}$ – 3.51, O_i'' – 0.63, O_i' – 3.10, O_{sp}^0 – 0.11, $O_{sp}^{\bullet}$ – 5.79, $Al_i^{\bullet\bullet}$ – 3.98, $Al_i^{\bullet\bullet\bullet}$ – 0.51. Энергию образования этих полос оценивали в работе [22]. Центры поглощения в оксиде алюминия, связанные с дефектами катионной и анионной подрешеток, можно определить по соответствующим энергиям (в эВ): 7.4 – O_{sp}^0, 6.99 – $Al_i^{\bullet\bullet\bullet}$, 6.91 – $V_{Al}^{'''}$, 6.87 – O_i'', 6.1 – F-центр (кристаллографический дефект, при котором анионная вакансия в кристаллической решетке занята одним или несколькими неспаренными электронами), 5.4, 4.8 – F^+-центр, 5.13 – $Al_i^{\bullet\bullet}$, 4.44 – O_i', 4.1, 3.98 – $Al_i^{\bullet}$, 3.74 – V_{Al}'', 3.5, 3.2 – F_2^+-центр или 2.7 – F_2^{2+}-центр, 1.71 – $O_{sp}^{\bullet}$ [16, 17, 22–28].

Целью настоящей работы было оценить радиационную стойкость микросфер оксида алюминия по сравнению с объемными микрочастицами оксида алюминия. Исследовать влияние флуенса электронов с энергией 30 кэВ в диапазоне (1–7) × × 10^{16} см$^{-2}$ на концентрацию центров окраски в микросферах оксида алюминия и провести сравнение с результатами для объемных микрочастиц оксида алюминия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования использовали микрочастицы оксида алюминия компании Aladdin Chemistry с высокой чистотой 99.9% и синтезированные шаблонным методом полые частицы оксида алюминия (далее – “сферы”) [29]. В качестве шаблона использовали полистирольные шарики, средний размер которых составляет 1 мкм. В процессе синтеза шаблон выгорает, и на выходе получали мучнисто-белый сыпучий порошок [29].

Для изучения фазового состава сплошных и полых частиц оксида алюминия использовали рентгенофазовый анализ, выполненный на приборе Philips X’Pert PRO MRD (V = 40 кВ, I = 40 мА, линия характеристического излучения CuK_α) методом Дебая–Шеррера. Для наблюдения морфологии поверхности исследуемых частиц использовали растровый электронный микроскоп высокого разрешения Helios NanoLab 600i. Методом Брунауэра–Эммета–Теллера измеряли удельную площадь поверхности образцов на анализаторе поверхности, установка ASAP2020MP. Спектры диффузного отражения (ρ_λ) регистрировали в области 250–2500 нм с разрешением 5 нм на воздухе с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950, диаметр интегрирующей сферы составлял 150 мм. Для измерения спектров диффузного отражения in situ использовали интегрирующую сферу, расположенную в камере установке, имитирующей факторы космического пространства “Спектр-1” [30]. Разностные спектры диффузного отражения ($\Delta\rho$) получали путем вычитания из спектров диффузного отражения облученных электронами образцов спектров диффузного отражения необлученных образцов. На имитаторе космического пространства “Спектр-1” проводили облучение исследуемых образцов электронами с энергией 30 кэВ, флуенсом (1, 2, 3, 5, 7) × × 10^{16} см$^{-2}$, при плотности потока 5 × 10^{11} см$^{-2}$ · с$^{-1}$. Давление остаточных газов при облучении электронами составляло 10^{-5} Па, температура образцов при облучении была 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из изображений, полученных методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис. 1), установлено, что средний размер частиц оксида алюминия составлял 2–4 мкм с удельной площадью поверхности 4.6 ± 1.3 м^2/г. Средний размер синтезированных сфер составлял 1–3 мкм, удельная площадь поверхности 20.4 ± 0.8 м^2/г. Из анализа полученных рентгенограмм (рис. 2) установлено, что микрочастицы и микросферы Al_2O_3 имеют симметрию кристаллической решетки корунда (пространственная группа R–3c) с параметрами решетки: для частиц $a = b = 4.75 \pm 0.02$ Å, c =

= 12.98 ± 0.03 Å; для сфер $a = b = 4.76 \pm 0.02$ Å, $c = 12.99 \pm 0.04$ Å.

На спектрах диффузного отражения и частиц, и сфер оксида алюминия (рис. 3) в области 250–350 нм наблюдали резкое локальное уменьшение ρ_λ до 65% от максимального значения. В данной области проявляются отдельные полосы поглощения, которые могут быть связаны с различными типами собственных дефектов. В области спектра 500–1300 нм коэффициент диффузного отражения для частиц оксида алюминия достигает приблизительно 95%, для сфер значение коэффициента отражения ниже и составляет примерно 85%. В УФ- и в видимой областях спектра разница между поглощением частиц и сфер обусловлена различной концентрацией собственных центров поглощения оксида алюминия: *F*-центров и междоузельных ионов Al_i в различном зарядовом состоянии. В ближней ИК-области спектра ρ_λ проявляются отдельные полосы поглощения, которые обусловлены хемосорбированными газами (CO, CO_2, O_2 и OH-групп) на поверхности частиц, интенсивность поглощения полых частиц выше, чем у порошков. Во всем спектральном диапазоне отражательная способность частиц оксида алюминия выше по сравнению со сферами Al_2O_3.

Изменения разностных спектров диффузного отражения частиц и сфер оксида алюминия, полученных при различных значениях флуенса электронов (рис. 4), показали, что с увеличением флуенса электронов наведенное поглощение увеличивается по всему спектру. Наибольшая деградация характерна для частиц Al_2O_3: при минимальном флуенсе в области 3.4 эВ значение $\Delta\rho$ составляет 16.4%. Это значение выше значения $\Delta\rho$ для сфер оксида алюминия на 6.2%. Для обоих типов частиц наибольшее изменение происходит в УФ-области спектра. В области 3.0–3.5 эВ значение $\Delta\rho$ частиц при флуенсе электронов 7×10^{16} см$^{-2}$ на 17% больше по сравнению с $\Delta\rho$ при флуенсе 1×10^{16} см$^{-2}$. Для сфер оксида алюминия изменение, связанное с повышением флуенса электронов, составило примерно 16%. В области 4.2–5.0 эВ на спектре $\Delta\rho$ частиц при флуенсе электронов 7×10^{16} см$^{-2}$ присутствует интенсивный пик, значение составляет 27.5%. Это связано с появлением полосы поглощения, соответствующей дефекту O_i'. Для сфер оксида алюминия в данной области пик размыт сильнее.

Спектры наведенного поглощения после облучения электронами с энергией 30 кэВ при различных значениях флуенса для частиц и сфер оксида алюминия были разложены на элементарные полосы. Природа полос может быть обусловлена следующими дефектами: 5.13 эВ – $Al_i^{\bullet\bullet}$,

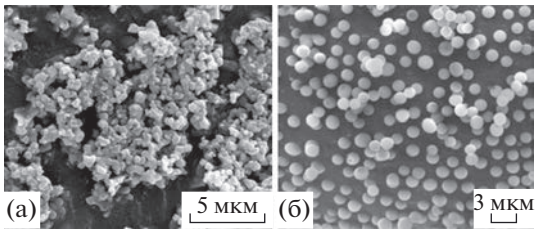

Рис. 1. РЭМ-изображение частиц (а) и сфер (б) оксида алюминия.

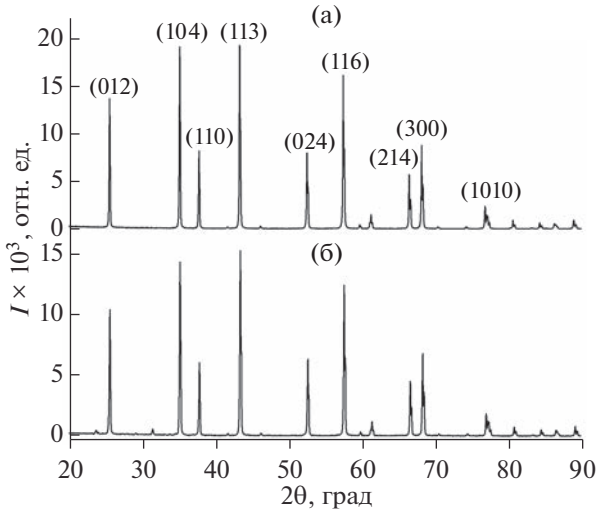

Рис. 2. Рентгенограмма частиц (а) и сфер (б) оксида алюминия.

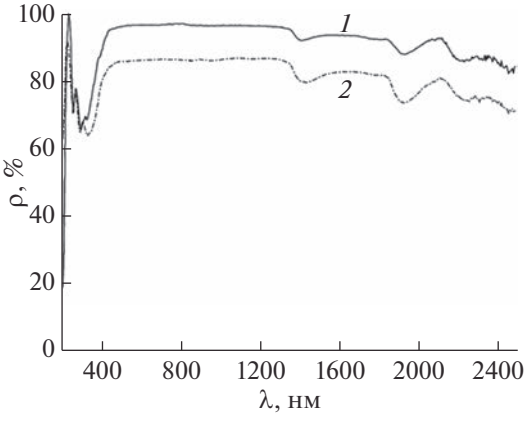

Рис. 3. Спектры диффузного отражения в области 250–2500 нм частиц (*1*) и сфер (*2*) оксида алюминия до облучения.

4.84 эВ – $Al_i^{\bullet}$, 4.44 эВ – O_i', 3.96 эВ – $V_O^{\bullet\bullet}$, 3.57 эВ – V_{Al}', 3.4 эВ – $K(V_{Al})$, 3.17 эВ – $K(V_{Al})$, 2.79 эВ – $K(Al_i)$, 2.4 эВ – $K(V_O)$, 1.8 эВ – $O_{sp}^{\bullet}$. Природа полос

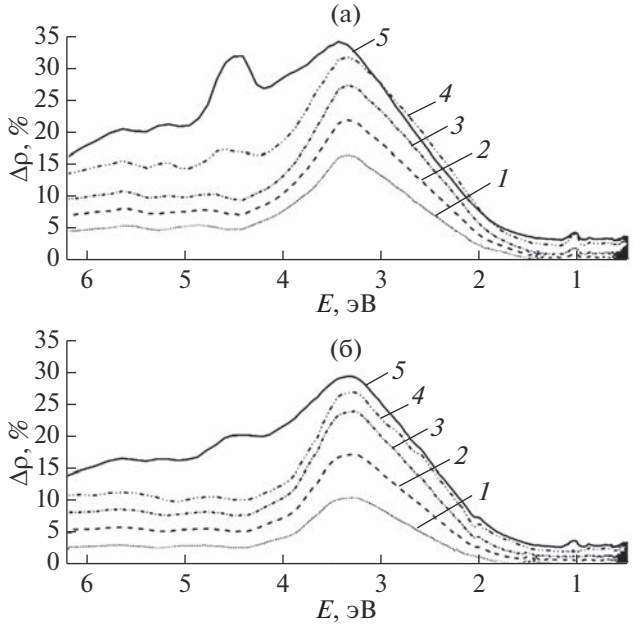

Рис. 4. Разностные спектры диффузного отражения частиц (а) и сфер (б) оксида алюминия после облучения электронами энергией 30 кэВ при значениях флуенса 1 (*1*); 2 (*2*); 3 (*3*); 5 (*4*) и 7×10^{16} см$^{-2}$ (*5*).

поглощения на 5.84 и 5.54 эВ не установлена, либо может быть связана с переходами между дефектами с глубокими акцепторными и донорными уровнями. Увеличение радиационной стойкости сфер Al_2O_3 преимущественно обусловлено уменьшением концентрации центров поглощения, связанных с междоузельным кислородом и вакансиями по кислороду.

На рис. 5 представлена зависимость площади полос поглощения для основных дефектов частиц и сфер оксида алюминия от флуенса электронов с энергией 30 кэВ в диапазоне $(1–7) \times 10^{16}$ см$^{-2}$, каждая точка была рассчитана по трем экспериментальным данным. Из рис. 5а следует, что значение площади под полосой, обусловленной центром поглощения $Al_i^{\bullet}$ на сферах оксида алюминия, с повышением флуенса монотонно возрастает. Кривая для частиц оксида алюминия имеет ломаный характер. При флуенсе 2×10^{16} см$^{-2}$ площадь полосы для частиц примерно равна площади полосы дефекта сфер. При флуенсе 3×10^{16} см$^{-2}$ площадь полосы, соответствующей дефекту $Al_i^{\bullet}$ в частице Al_2O_3 возрастает и становится выше значения площади полосы для сфер.

Для частиц оксида алюминия (рис. 5б) максимальное значение имеет площадь полосы Δρ, соответствующей дефекту O_i' при флуенсе 7×10^{16} см$^{-2}$ и составляет 16.5% · эВ, на 90% больше площади полосы этого дефекта при флуенсе электронов 1×10^{16} см$^{-2}$. Для сфер кривая до значения флуенса 5×10^{16} см$^{-2}$ равномерно возрастает, при $7 \times$

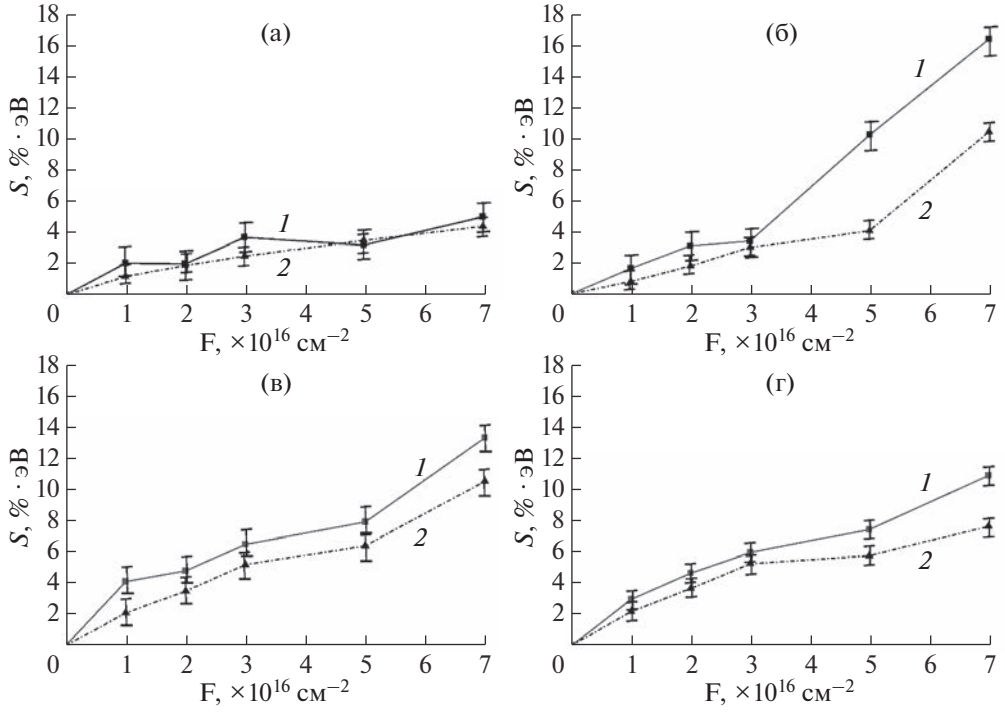

Рис. 5. Зависимость площади (*S*) основных полос дефектов (а) 4.84 эВ – $Al_i^{\bullet}$, (б) 4.44 эВ – O_i', (в) 3.96 эВ – $V_O^{\bullet\bullet}$, (г) 3.57 эВ – V_{Al}' от флуенса электронов с энергией 30 кэВ для частиц (*1*) и сфер (*2*) оксида алюминия.

$\times 10^{16}$ см$^{-2}$ присутствует резкий скачок, увеличение составляет примерно 60%.

Площадь полосы дефекта $V_O^{\bullet\bullet}$ для двух типов частиц плавно возрастает с увеличением флуенса электронов (рис. 5в). Значение площади полосы для сфер при флуенсе 5×10^{16} см$^{-2}$ составляет $6.3 \pm 0.1\% \cdot$ эВ. Для частиц при всех значениях флуенса площадь полосы, соответствующей данному дефекту, больше по сравнению с аналогичными полосами для сфер оксида алюминия. При флуенсе электронов 7×10^{16} см$^{-2}$ значение площади полосы, возникшей из-за дефекта $V_O^{\bullet\bullet}$, для сфер составляет $4.4\% \cdot$ эВ, что меньше по сравнению с площадью полосы для частиц на 21%.

Кривая площади полосы, соответствующей дефекту $V_{Al}^{'}$, для сфер имеет меньшие значения при всех значениях флуенса электронов (рис. 5г). При флуенсе 7×10^{16} см$^{-2}$ максимальное значение имеет площадь полосы для частиц $11\% \cdot$ эВ, что на 30% выше соответствующего значения для сфер.

Изменение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения для двух типов частиц (рис. 6) показало, что интегральный коэффициент увеличивается с увеличением флуенса электронов. Наименьшими значениями обладают сферы: различие составляет примерно 19% по сравнению с частицами. Увеличение радиационной стойкости полых частиц оксида алюминия микронного размера по сравнению с радиационной стойкостью объемных частиц оксида алюминия обусловлено малой концентрацией индуцированных дефектов анионной подрешетки $O_i^{''}$, $O_i^{'}$, O_i^X, $V_O^{\bullet\bullet}$, $V_O^{\bullet}$, V_O^X.

Отличие в эволюции радиационных дефектов в сферах от дефектов в частицах оксида алюминия может заключаться в том, что в сферах стоками электронных возбуждений будет являться как внутренняя, так и внешняя поверхность сферы. Взаимодействие междоузельных дефектов и комплексов вакансий обуславливает наличие потока радиационно-индуцированных дефектов на постоянные стоки, а часть дефектов участвует в реакциях рекомбинации. В процессе облучения могут происходить процессы распада кластеров на точечные дефекты.

При облучении электронами с энергией 30 кэВ вероятны процессы образования электронно-дырочных пар ($Al_{Al}^{\bullet}$ и $O_O^{'}$ или $Al_{Al}^{\bullet\bullet}$ и $O_O^{''}$), пространственное разделение которых приводит образованию таких же типов дефектов, как и при упругом взаимодействии. После взаимодействия с регулярными узлами, с дефектами решетки и с ядрами атомов происходит термализация и накопление свободных электронов в объеме на глубине пробега. Также вероятен процесс образования дефектов при действии электронов с энергией, недостаточной для прямого смещения атомов, путем многократной их ионизация и смещения ионов из-за электростатического отталкивания со стороны окружающих их ионов:

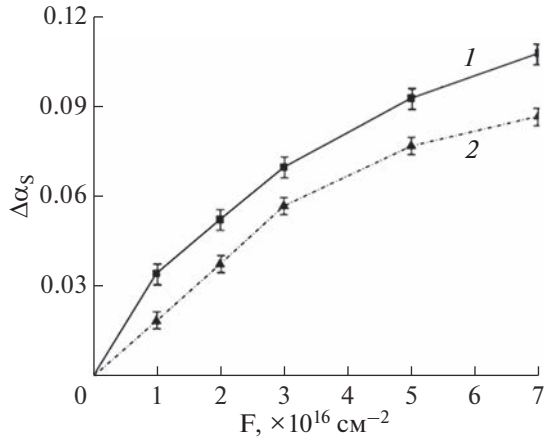

Рис. 6. Изменение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения ($\Delta\alpha_S$) от флуенса электронов с энергией 30 кэВ для частиц (*1*) и сфер (*2*) оксида алюминия.

$$Al_{Al}^X + O_O^X + (e')^* \rightarrow V_{Al}^{'''} + Al_i^{\bullet\bullet\bullet} + O_O^X + e' \leftrightarrow \leftrightarrow V_{Al}^{'''} + Al_i^{\bullet\bullet} + O_O^X, \quad (1)$$

$$V_{Al}^{'''} + Al_i^{\bullet\bullet} \leftrightarrow V_{Al}^{''} + Al_i^{\bullet}, \quad (2)$$

$$Al_{Al}^X + O_O^X + (e')^* \rightarrow Al_{Al}^X + V_O^{\bullet\bullet} + O_i^{''} + e' \leftrightarrow \leftrightarrow Al_{Al}^X + V_O^{\bullet} + O_i^{''}, \quad (3)$$

$$V_O^{\bullet} + O_i^{''} \leftrightarrow V_O^X + O_i^{'}. \quad (4)$$

При воздействии протонов и электронов на полые частицы оксида алюминия наиболее вероятны процессы образования дефектов по Шоттки в анионной подрешетке [31], когда выбитые из узлов атомы кислорода выходят из объема на внутреннюю поверхность, где, объединяясь в молекулы, остаются внутри объема полой частицы. Образовавшиеся таким образом вакансии по кислороду мигрирует вглубь сферического слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что радиационная стойкость сфер (полых частиц) оксида алюминия к воздействию электронов энергией 30 кэВ при флуенсе $(1–7) \times 10^{16}$ см$^{-2}$ по сравнению с радиационной стойкостью частиц оксида алюминия больше и может достигать 19% при высоких значениях флуенса. Увеличение радиационной стойкости полых частиц оксида алюминия микронного размера по сравнению с радиационной стойкостью

объемных частиц оксида алюминия обусловлено малой концентрацией индуцированных дефектов анионной подрешетки O_i'', O_i', O_i^X, $V_O^{\bullet\bullet}$, $V_O^{\bullet}$, V_O^X.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер научного проекта 122082600014-6).

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Михайлов М.М.* Радиационное и космическое материаловедение. Томск: Издательство Томского университета, 2008. 314 с.
2. *Акишин А.И.* Космическое материаловедение. Методическое и учебное пособие. М.: НИИЯФ МГУ, 2007. 209 с.
3. *Михайлов М.М.* Прогнозирование оптической деградации терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Новосибирск: Сиб. изд. фирма РАН “Наука”, 1999. 192. с.
4. *Neshchimenko V.V., Chundong Li, Mikhailov M.M., Jinpeng Lv.* // Nanoscale. 2018. V. 47. № 10. P. 22335. https://www.doi.org/10.1039/C8NR04455D
5. *Neshchimenko V.V., Chundong Li, Mikhailov M.M.* // Dyes and Pigments. 2017. V. 145. P. 354. https://www.doi.org/10.1007/s11182-018-1566-4
6. *Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Sokolovskiy A.N., Yurina V.Yu.* // Progress in Organic Coatings. 2019. V. 131. P. 340. https://www.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.03.001
7. *Bladh K.W., Bideaux R.A., Anthony-Morton E., Nichols B.G.* The Handbook of Mineralogy III. Mineral Data Publishing, 1997. P. 628.
8. *Batra I.P.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. P. 5399. https://www.doi.org/10.1088/0022-3719/15/26/019
9. *Mo S.D., Xu Y.N., Ching W.Y.* // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. P. 1193.
10. *Arnal P.M., Comotti, M., Schüth F.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. № 48. P. 8224. https://www.doi.org/10.1002/anie.200603507
11. *Wang Y.W., Tseng W.J.* // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 92. P. 32. https://www.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02653.x
12. *Serebryakova M.A., Zaikovskii A.V., Sakhapov S.Z., Smovzh D.V., Sukhinin G.I., Novopashin S.A.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 108. P. 1314. https://www.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.12.098
13. *Aluker E.D., Gavrilov V.V., Chernov S. A.* // Phys. Status Solidi B. 1992. V. 1. P. 283. https://www.doi.org/10.1002/pssb.2221710131
14. *Evans B.D., Pogatshnik G.J., Chen Y.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1994. V. 91. P. 258. https://www.doi.org/10.1016/0168-583x(94)96227-8
15. *Crawford J.H.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1986. V. 1. P. 159. https://www.doi.org/10.1016/0168-583x(84)90063-6
16. *Вертц Дж., Болтон Дж.,* Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 548 с.
17. *Raj S.S., Gupta S.K., Pathak N., Grover V., Tyagi A.K.* // Adv. Powder Technol. 2017. V. 28. P. 1505. https://www.doi.org/10.1016/j.apt.2017.03.020
18. *Kim J.S., Kang H.I., Kim W.N., Kim J.I., Choi J.C., Park H.L., Kim G.C., Kim T.W., Hwang Y.H., Mho S.I., Jung M.-C., Han M.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 2029. https://www.doi.org/10.1063/1.1564632
19. *Boumaza A., Favaro L., Ledion J., Sattonnay G., Brubach J.B., Berthet P., Huntz A.M., Roy P., Tetot R.* // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 1171. https://www.doi.org/10.1016/j.jssc.2009.02.006
20. *Surdo A.I., Pustovarov V.A., Kortov V.S., Kishka A.S., Zinin E.I.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2005. V. 543. P. 234. https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2005.01.189
21. *Itou M.A., Fujiwara T.U* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 20949. https://www.doi.org/10.1021/JP908417M
22. *Watcharatharapong T., Thienprasert J.T., Limpijumnong S.* // Integrated Ferroelectrics. 2014. V. 156. P. 79. https://www.doi.org/10.1080/10584587.2014.906290
23. *Pustovarov V.A., Perevalov T.V., Gritsenko V.A., Smirnova T.P., Yelisseyev A.P.* // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 6319. https://www.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.04.014
24. *Wang L., Zhang L.D., Wang J.H., Feng Y.J., Feng K.M., Yang J.J., Liu N.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 406. P. 600. https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2017.02.073
25. *Caulfield K.J., Cooper R., Boas J.F.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 55. https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.55
26. *Perevalov T.V., Tereshenko O.E., Gritsenko V.A., Pustovarov V.A., Yelisseyev A. P., Park C., Lee C.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 013501. https://www.doi.org/10.1063/1.3455843
27. *Pustovarov V.A. Aliev V.S., Perevalov T.V., Gritsenko V.A., Eliseev A.P.* // J. Exp. Theor. Phys. 2010. V. 111. P. 989. https://www.doi.org/10.1134/S1063776110120113
28. *Stashans A., Kotomin E., Calais J.-L.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49 № 21. P. 14854. https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14854
29. *Iurina V.Yu., Neshchimenko V.V., Chundong Li.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. № 2. P. 253. https://www.doi.org/10.1134/S102745102002038X
30. *Косицын Л.Г., Михайлов М.М., Кузнецов Н.Я., Дворецкий М.И.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 4. С. 176.
31. *Dienes G.J., Welch. D.O., Fischer C.R., Hatcher R.D., Lazareth O., Samberg M.* // Phys. Rev. B: Solid State. 1975. V. 11. P. 3060. https://www.doi.org/10.1103/PHYSREVB.11.3060

Effect of Electron Fluence on the Concentration of Color Centers in Aluminum Oxide Hollow Particles

V. I. Iurina[1, 2, *], A. N. Dudin[1], V. V. Neshimenko[1, 2, **], M. M. Mikhailov[2]

[1]*Amur State University, Blagoveshchensk, 675027 Russia*

[2]*Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, 634050 Russia*

**e-mail: viktoriay-09@mail.ru*

***e-mail: v1ta1y@mail.ru*

The effect of fluence (1–7) × 10^{16} cm^{-2} electrons with an energy of 30 keV on the concentration of color centers in aluminum oxide hollow particles micron-sized in comparison with bulk Al_2O_3 microparticles was studied. The analysis was carried out using diffuse reflectance spectra in the range from 250 to 2500 nm *in situ*. The radiation resistance of the microspheres under study was evaluated relative to micropowders from the difference diffuse reflectance spectra obtained by subtracting the spectra after irradiation from the spectra of non-irradiated samples. Changes in the difference diffuse reflection spectra of aluminum oxide microparticles and microspheres obtained with different electron fluences showed that with an increase in the induced electron fluence, absorption increases throughout the spectrum. It was found that the radiation resistance of aluminum oxide microspheres to the effects of electrons with an energy of 30 keV a fluence (1–7) × 10^{16} cm^{-2} greater than the radiation resistance of Al_2O_3 microparticles. The increase in the radiation resistance of aluminum oxide hollow microparticles compared to the radiation resistance of aluminum oxide bulk microparticles is due to the low concentration of induced defects of the anionic sublattice.

Keywords: aluminum oxide, microparticles, hollow particles, microspheres, diffuse reflectance spectra, color centers, irradiation, electrons, fluence, defects.

УДК 538.911

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ V–Nb–Ta–Ti, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

© 2023 г. В. В. Углов[a], *, С. В. Злоцкий[a], **, М. М. Белов[a], А. Е. Рыскұлов[b], Jin Ke[c], И. А. Иванов[b], А. Е. Курахмедов[b], Д. А. Мустафин[b], Ә. Д. Сапар[b], Е. В. Бихерт[b]

[a]*Белорусский государственный университет, Минск, 220030 Беларусь*

[b]*Институт ядерной физики МЭ РК, Нур-Султан, 050032 Казахстан*

[c]*Пекинский технологический институт, Пекин, 100811 Китай*

**e-mail: Uglov@bsu.by*

***e-mail: Zlotski@bsu.by*

Поступила в редакцию 24.06.2022 г.
После доработки 25.07.2022 г.
Принята к публикации 25.07.2022 г.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния облучения низкоэнергетическими ионами гелия с энергией 40 кэВ и флуенсом 2×10^{17} см$^{-2}$ на структурно-фазовое состояние многокомпонентных твердых растворов на основе системы V–Nb–Ta–Ti. Данные исследования направлены на получение новых данных о радиационной стойкости многокомпонентных твердых растворов, которые обладают большим потенциалом для использования в качестве конструкционных материалов для реакторов нового поколения. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа было установлено, что сформированные бинарные, тройные и четверные сплавы системы V–Nb–Ta–Ti являются эквиатомными однофазными твердыми растворами, имеют однородное распределение элементов на поверхности и обладают сжимающими микро- и макронапряжениями. Проведенные исследования показали, что облучение ионами гелия сплавов системы V–Nb–Ta–Ti не приводит к распаду твердого раствора и нарушению эквиатомности и однородности распределения элементов на поверхности. Облучение ионами гелия не приводит к значительному изменению уровня микро- и макронапряжений для систем VNb и VNbTa, в то время как для сплава VNbTaTi происходит увеличение уровня сжимающих напряжений, что может быть связано с сегрегацией элементов к границам зерен и накоплением гелий-вакансионных кластеров.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, многокомпонентный твердый раствор, облучение, радиационные дефекты, ионы гелия, остаточное напряжение.

DOI: 10.31857/S1028096023020140, **EDN:** DTMNBU

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время ядерная энергетика является одним из самых эффективных источников электроэнергии [1]. С развитием технологического прогресса растет и потребность в увеличении эффективности ядерных реакторов. Так разработка новых ядерных реакторов IV поколения требует использования материалов, обладающих высокими механическими свойствами при повышенных температурах и устойчивостью к радиационному воздействию (при взаимодействии с продуктами ядерных реакций) [2].

Известные в настоящее время аустенитные стали не подходят в качестве новых реакторных материалов вследствие их сильного радиационного распухания, а в случае применения ферритно-мартенситных сталей нерешенными проблемами остаются сопротивление ползучести и охрупчивание при температурах облучения свыше 550°C [3–5]. Поэтому вопрос о разработке новых радиационно-стойких материалов в настоящее время является актуальным для мировых научно-исследовательских лабораторий.

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) на основе однофазного твердого раствора и большого числа основных элементов в эквимолярных или почти эквимолярных отношениях являются перспективным для получения радиационно-стойких материалов для атомной энергетики [6]. К ВЭС относятся сплавы, состоящие из 5 и более элементов с концентрацией от 5 до 30 ат. %. Принято считать, что максимизация конфигурационной

энтропии ВЭС способствует формированию однофазного разупорядоченного твердого раствора вместо выпадения сложных интерметаллидных фаз, в результате чего сплав имеет простую структуру с улучшенными свойствами по сравнению с традиционными сплавами [7–9]. Многочисленные исследования показали, что ВЭС обладают высоким пределом упругости, усталостной прочностью, термической и коррозионной стойкостью, сопротивлением ползучести, радиационной стойкостью [7, 10]. Свойства данных сплавов связывают с четырьмя основными особенностями: высокой энтропией, большей деформацией кристаллической решетки по сравнению с традиционными металлами и сплавами, многоэлементным составом и замедленной диффузией [10]. Высокая степень химического беспорядка и искажения решетки в ВЭС увеличивают рассеяние электронов и фононов, что приводит к снижению тепловой и электрической проводимости. Следствием этого являются замедление рассеивания энергии во время каскада столкновений и возрастание длительности теплового всплеска, что увеличивает рекомбинацию между вакансиями и междоузлиями [11–13]. Кроме того, энергии образования и миграции вакансий и междоузельных атомов имеют более широкое распределение по энергиям, что также увеличивает рекомбинацию дефектов [14–16]. Из-за сложности состава примесно-дефектные кластеры, сформированные при взаимодействии точечных дефектов, движутся по хаотичной траектории, в отличие от направленного движения в простых металлах. Это приводит к увеличению числа кластеров междоузлий в области, обогащенной вакансиями, что увеличивают рекомбинацию дефектов [17, 18].

Большинство работ по ВЭС посвящено изучению ГЦК-структурированных многокомпонетных твердых растворов. Поэтому важным для более детального понимания механизмов образования дефектов и радиационной стойкости в ВЭС является изучение ОЦК-структурированных ВЭС, в частности, при облучении ионами гелия. Высокодозовое (более 5×10^{16} см$^{-2}$) низкоэнергетическое облучение ионами гелия приводит к росту сжимающих напряжений за счет образования и накопления радиационных дефектов, в частности гелий-вакансионных кластеров. Имплантация атомов газа и формирование радиационных дефектов (межузельных атомов, вакансий) приводит к изменению параметра решетки и формированию неупорядоченной структуры вблизи поверхности, что вызывает поперечные напряжения в имплантированной области. В результате дальнейшего облучения происходит образование и рост блистеров (дефектов на поверхности материала в виде пузырей), которые создают разрыв в металле, что приводит к изменению поверхностных физико-химических свойств и потере структурной целостности материала, что в конечном итоге ухудшает его характеристики [19, 20].

Целью настоящей работы является исследование структурно-фазового состояния бинарных, тройных и четверных систем концентрированных твердых растворов на основе системы V–Nb–Ta–Ti, облученных низкоэнергетическими ионами гелия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Бинарные, тройные и четверные твердые растворы на основе системы V–Nb–Ta–Ti были изготовлены в Пекинском технологическом институте. Образцы были синтезированы с использованием порошков металлов высокой чистоты (>99.9%) методом дуговой плавки с последующей гомогенизацией. Далее проводили отжиг на протяжении 24 и 72 ч при температуре 1150°C с промежуточной холодной прокаткой.

Образцы облучали на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 в Астанинском филиале Института ядерной физики (Казахстан). Так как при работе атомного реактора выделяется большое число нейтронов, вызывающие в материале ядерные реакции с образованием инертных газов, то в качестве облучения были выбраны ионы He^{2+} с энергией 40 кэВ и интегральным флуенсом 2×10^{17} см$^{-2}$.

Изменения структуры и фазового состава после облучения оценивали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Rigaku Ultima IV в геометрии параллельного пучка с использованием медного излучения ($\lambda = 0.15418$ нм). Для исследования только имплантированного гелием приповерхностного слоя съемку образцов выполняли при фиксированном малом угле падения рентгеновских лучей (1°) [21]. В данной геометрии глубины проникновения рентгеновских лучей для V и сплавов VNb, VNbTa, VNbTaTi составили 284, 146, 72 и 62 нм соответственно [21]. Для исключения влияния текстуры сплавов съемку проводили при постоянном вращении образца со скоростью 30 об./с. Влияние облучения на структуру образцов исследовали по изменениям макронапряжений (метод $\sin^2\psi$) и микронапряжений (метод Холдера–Вагнера) [22, 23].

Распределение элементов в приповерхностном слое и его морфология исследована с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного рентгеновской спектро-

метрии (ЭДС) на растровом электронном микроскопе ZEISS LEO 1455 VP.

Расчет энергетических потерь в образцах при облучении ионами гелия был проведен в программе SRIM 2013, с использованием модели Кинчина–Пиза [24]. Пороговые энергии смещения для элементов V, Nb, Ta, Ti были приняты 40, 78, 91 и 30 эВ соответственно [24]. По профилям распределения имплантированных ионов He^{2+} и результатам моделирования радиационного повреждения (измеряемого в количестве атомных смещений в кристаллической решетке материала, приходящихся на один атом, СНА) максимальный пробег ионов гелия составил 325 нм с максимумом повреждений для ванадия на глубине 160–170 нм, а для сплава VNbTaTi – 120–140 нм (рис. 1). Наибольшее значение повреждающей дозы было обнаружено у чистого ванадия и составляло 5.5 СНА. Для образцов VNb и VNbTa в пике наблюдается высокая, по сравнению с другими образцами, концентрация имплантированного ионов He^{2+} и составляет 23%, однако значение повреждающей дозы значительно меньше, чем у V и VNb и составляет 4.4 и 3.8 СНА для VNb и VNbTa соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты анализа элементного состава исходных образцов, полученные методом ЭДС. Как видно из таблицы для бинарных, тройных и четверных систем выявлено эквиатомное (в пределах погрешности 5–6%) соотношение элементов в образцах. Анализ поверхности образцов методом РЭМ показал, однородность структуры образцов V, VNb, VNbTa и VNbTaTi (рис. 2). Результаты исследования распределения элементов (рис. 2) обнаружили однородное распределение элементов по поверхности данных образцов (рис. 3). Небольшие отклонения от однородности распределения элементов, вероятно, связаны с недостаточной гомогенизацией образцов и зеренной стркутурой материалов.

Согласно литературным данным, эквиатомный состав многокомпонентных твердых растворов может свидетельствовать о формировании однофазных твердых растворов [25]. Исследование, проведенное методом рентгеноструктурного анализа, подтверждает данное предположение (рис. 4). Общий вид рентгенограмм необлученных образцов (узкие и интенсивные дифракционные пики) указывает на высокую степень кристалличности сплавов и крупнозернистость; однако небольшая асимметрия дифракционных линий в более сложных системах связана с возможной неоднородностью структуры, обусловленной локальной неоднородностью элементов сплава с различными атомными радиусами элементов, что характерно для многокомпонентных

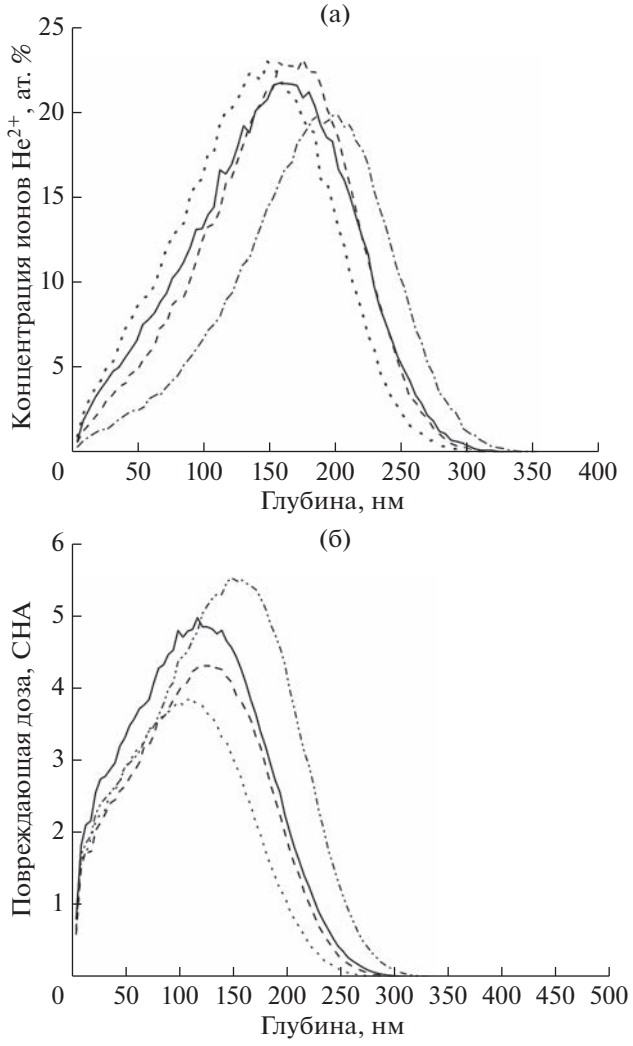

Рис. 1. Профили распределения по глубине ионов He^{2+} (а) и повреждающей дозы (б) в образцах V (штрих-пунктир), VNb (штрих), VNbTa (пунктир) и VNbTaTi (сплошная), облученных ионами гелия с энергией 40 кэВ.

Таблица 1. Элементный состав исходных образцов системы V–Nb–Ta–Ti

Образец	Содержание элемента, ат. %			
	V	Nb	Ta	Ti
V	100	–	–	–
VNb	49.5	50.5	–	–
VNbTa	33.9	34.2	31.9	–
VNbTaTi	23.6	26.1	25.9	24.5

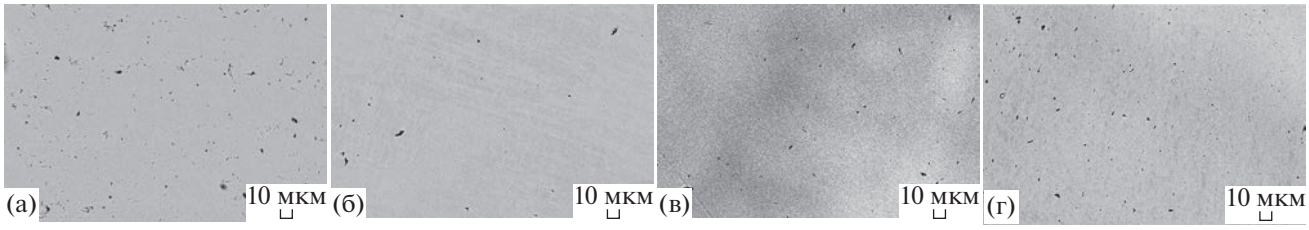

Рис. 2. Морфология поверхности исходных образцов V (а), VNb (б), VNbTa (в) и VNbTaTi (г).

высокоэнтропийных сплавов. Как видно из рис. 4, все образцы являются однофазными твердыми растворами с ОЦК-решеткой. Параметр решетки для образцов V, VNb, VNbTa, VNbTaTi увеличивается с ростом сложности состава систем и составляет 0.3027, 0.3177, 0.3227, 0.3234 нм, соответственно. Рост параметра решетки связан с увеличением атомного радиуса элементов в составе.

Рассмотрим поведения полученных образцов после облучения ионами гелия с энергией 40 кэВ и флуенсом 2×10^{17} см$^{-2}$.

На рентгенограммах образцов V, VNb, VNbTa и VNbTaTi, облученных ионами гелия, видно, что фазовый состав не меняется (не выявлен распад твердых растворов), однако наблюдается более выраженная асимметрия пиков и их смещение в сторону меньших углов отражения по сравнению с исходными рентгенограммами, что указывает на деформацию кристаллической решетки в приповерхностной области, вызванную облучением (рис. 5).

После облучения не выявлено изменений поверхности, связанных с радиационной эрозией, а также сегрегации элементов на поверхности и нарушения однородного распределения, как видно из рис. 6 и 7. Кроме того, не обнаружено нару-

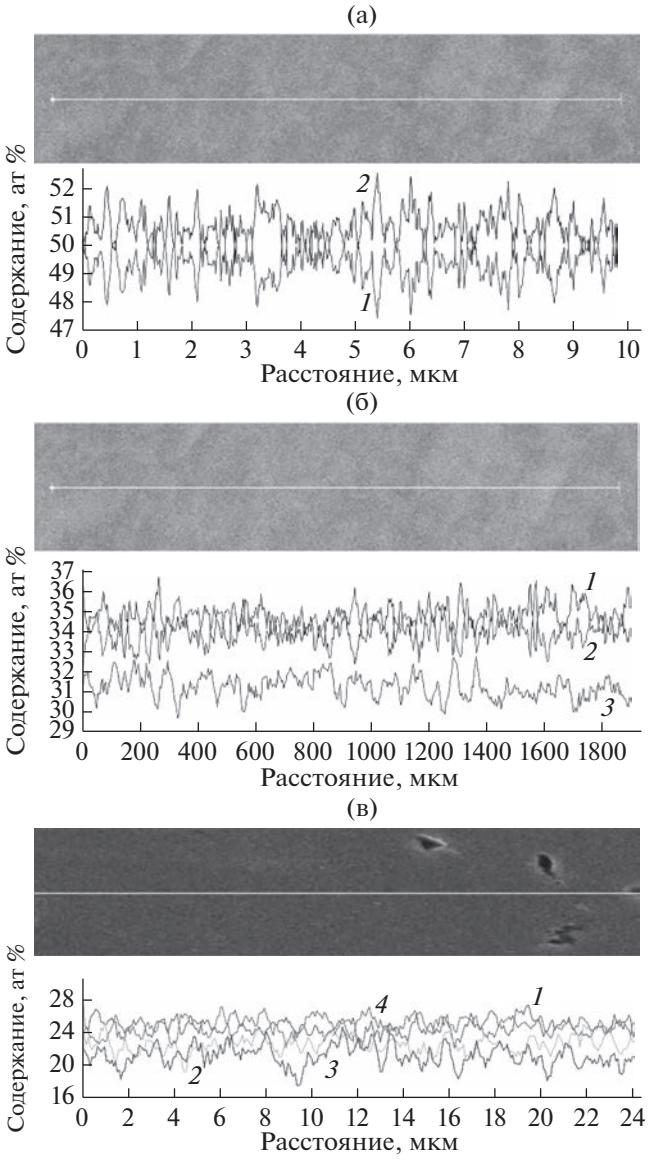

Рис. 3. Профили распределения элементов V (*1*), Nb (*2*), Ta (*3*), Ti (*4*) в исходных образцах VNb (а), VNbTa (б) и VNbTaTi (в). Измерения проведены вдоль белых линий, отмеченных на изображениях образцов.

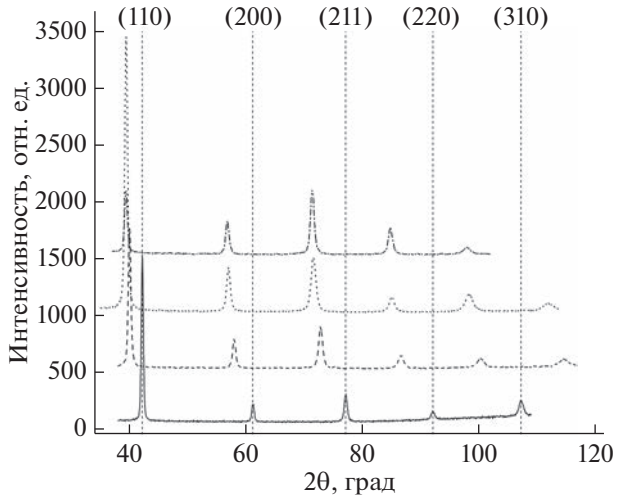

Рис. 4. Рентгенограммы исходных образцов V (сплошная), VNb (пунктир), VNbTa (штрих-пунктир), VNbTaTi (штрих).

Таблица 2. Элементный состав образцов системы V–Nb–Ta–Ti, облученных ионами гелия с энергией 40 кэВ

Образец	Содержание элемента, ат. %			
	V	Nb	Ta	Ti
V	100	–	–	–
VNb	49.4	50.6	–	–
VNbTa	31.7	34.2	34.1	–
VNbTaTi	25.7	25.5	23.7	25.2

шения эквиатомности соотношения элементов (табл. 2).

Для количественной оценки влияния радиационных повреждений были рассчитаны остаточные макро- и микронапряжения в исходных и облученных образцах (рис. 8, 9). На рис. 8 представлены зависимости межплоскостных расстояний в V и твердых растворах VNb, VNbTa и VNbTaTi от $\sin^2\psi$. Для определения макронапряжений использовали ориентацию (110). Полученные зависимости аппроксимировали линейной функцией ($y = B - Ax$) для получения значений напряжений. На рис. 9 представлены значения полученных напряжений. Во всех исходных образцах преобладают сжимающие напряжения. Добавление Nb и Ta в образцах VNb и VNbTa приводит к повышению уровня сжимающих напряжений, что связано с большим атомным радиусом данных элементов по сравнению с V. В сплаве VNbTaTi из-за наличия Ti, который имеет меньшую температуру плавления и атомный радиус, а также снижает модуль упругости сплава, уровень сжимающих напряжений был меньше. Облучение ионами гелия образца ванадия приводит к повышению уровня сжимающих макронапряжений, что связано с образованием гелий-вакансионных кластеров, вызывающих растяжение материала. Кроме того, выявлена релаксация микронапряжений, что может быть связано с миграцией гелий-вакансионных кластеров к границам зерен [26]. Для сплава VNbTaTi имеет место повышение уровня микро- и макронапряжений по сравнению с ванадием. Такое значительное изменение макронапряже-

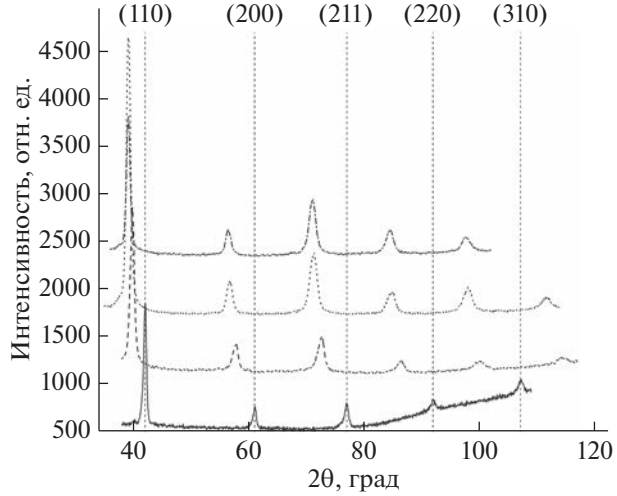

Рис. 5. Рентгенограммы образцов V (сплошная), VNb (пунктир), VNbTa (штрих-пунктир), VNbTaTi (штрих), облученных ионами He^{2+} с энергией 40 кэВ.

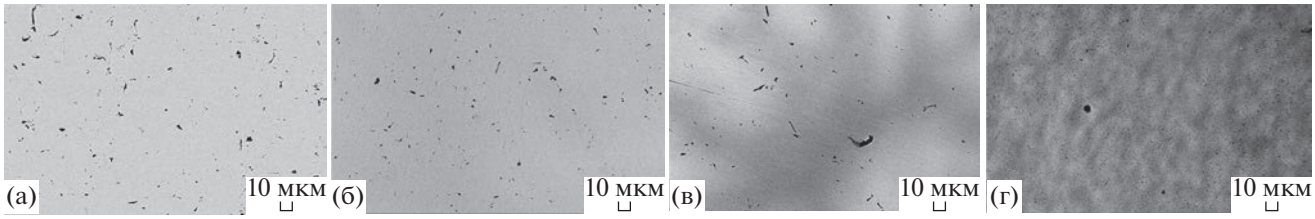

Рис. 6. Морфология поверхности образцов V (а), VNb (б), VNbTa (в) и VNbTaTi (г), облученных ионами He^{2+} с энергией 40 кэВ.

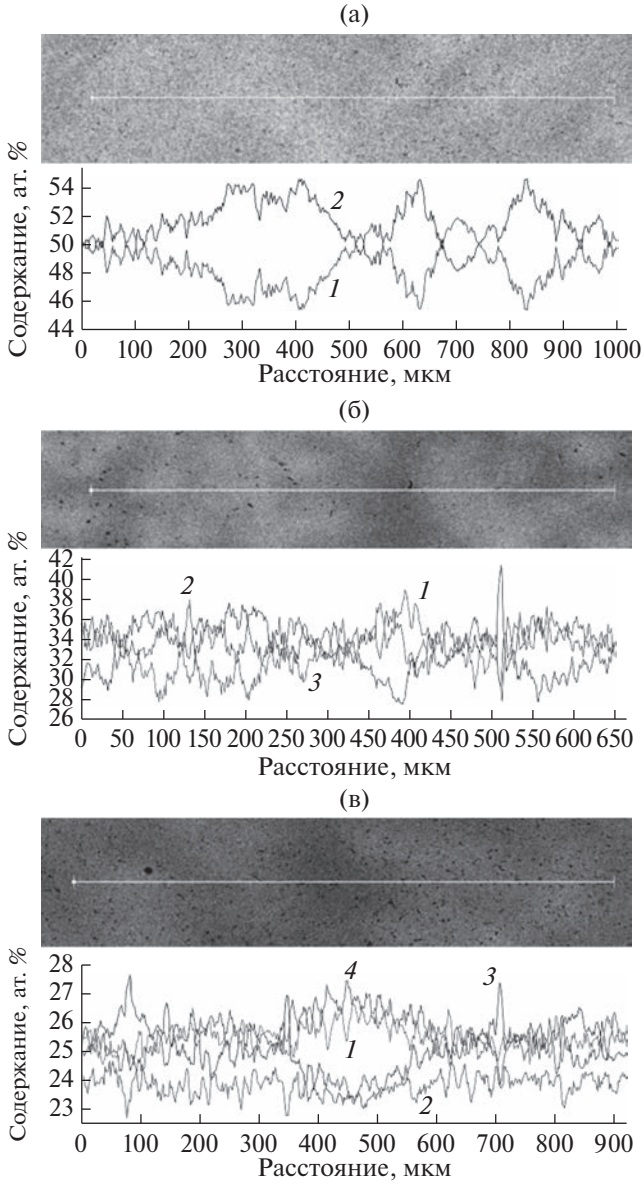

Рис. 7. Профили распределения элементов V (*1*), Nb (*2*), Ta (*3*), Ti (*4*) в образцах VNb (а), VNbTa (б) и VNbTaTi (в), облученных ионами He^{2+} с энергией 40 кэВ.

ний может быть связано с проведением съемки в скользящей геометрии при малом угле падения рентгеновских лучей (1°). В этом случае за счет малой глубины проникновения рентгеновских лучей захвачена только область с максимальной повреждающей дозой и концентрацией имплантированных ионов гелия, т.е. область с наибольшей уровнем напряжений. Повышение уровня микронапряжений может быть связано с радиационно-стимулированной диффузией более легких элементов к границам зерен. Данный эффект ранее наблюдали в многокомпонентных твердых растворах [27–30]. Для сплавов VNb и VNbTa не обнаружено значительного изменения остаточных напряжений, что говорит о хорошей радиационной стойкости данных сплавов в системе VNbTaTi. Сильное искажение кристаллической решетки и неоднородность распределения элементов действует, как препятствия для движения вакансий и генерируемых облучением атомов гелия, снижая концентрацию и скорость диффузии гелия и замедляя агрегацию пузырьков гелия [11–13, 31]. Таким образом, можно предположить, что свойства эквиатомных многокомпонентных твердых растворов на основе VNbTaTi зависят не только от числа элементов, входящих в сплав, а также

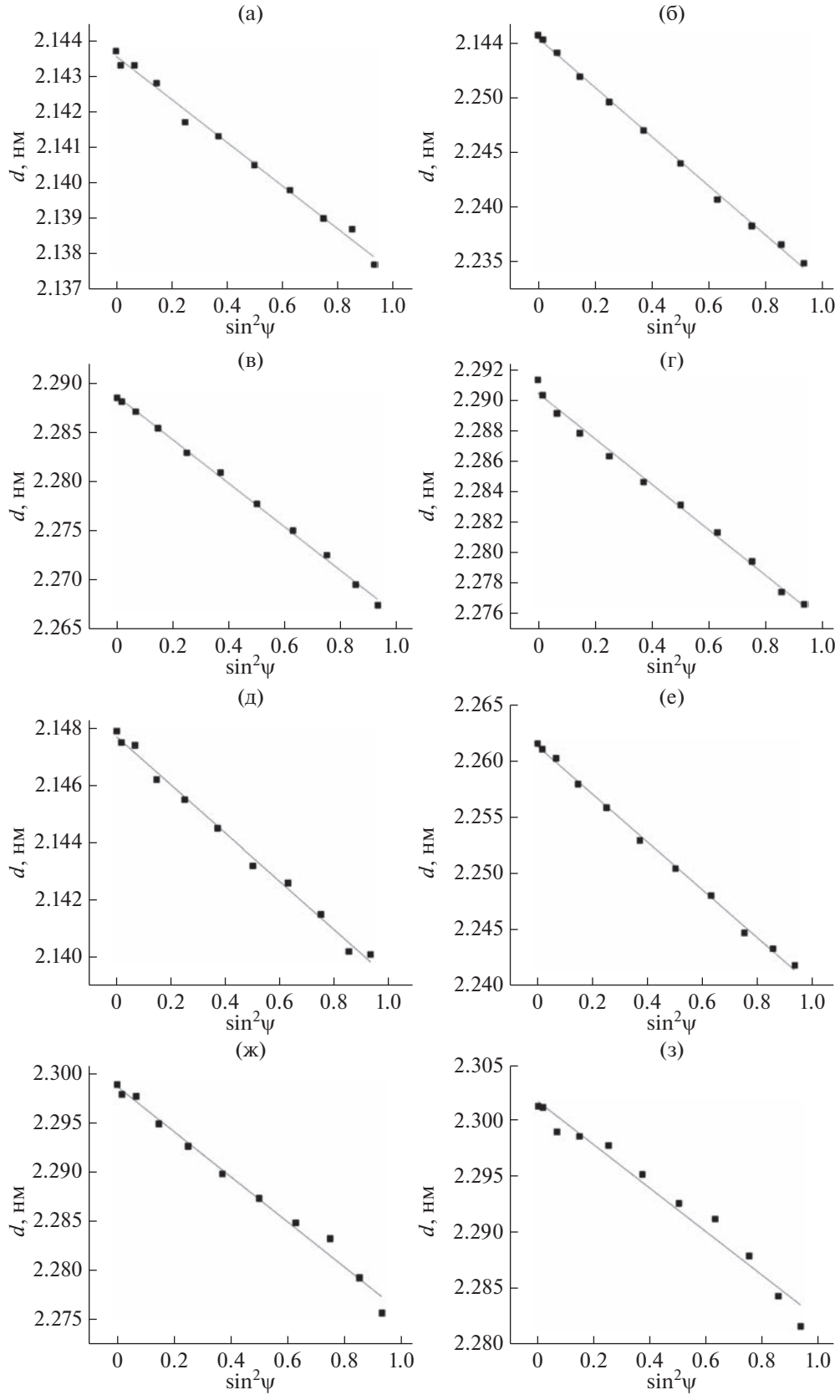

Рис. 8. Значения макронапряжений, полученных методом $\sin^2\psi$, для исходных (а–г) и облученных ионами гелия (д–з) образцов системы V–Nb–Ta–Ti. Коэффициенты линейной аппроксимации составили: $A = -0.0061$, $B = 2.1436$ (а); $A = -0.0225$, $B = 2.2554$ (б); $A = -0.0222$, $B = 2.2887$ (в); $A = -0.0150$, $B = 2.2904$ (г); $A = -0.0084$, $B = 2.1477$ (д); $A = -0.0213$, $B = 2.2614$ (е); $A = -0.0230$, $B = 2.2988$ (ж); $A = -0.0195$, $B = 2.3017$ (з).

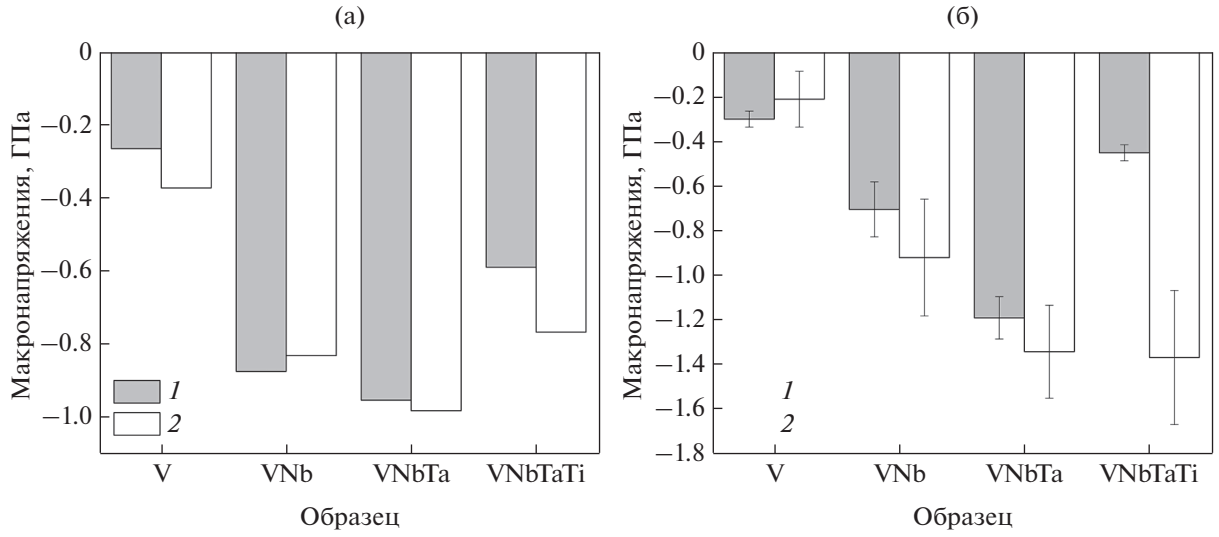

Рис. 9. Значения макро- (а) и микронапряжений (б) в исходных (серая гистограмма) и облученных ионами He^{2+} с энергией 40 кэВ (белая гистограмма) образцах системы V–Nb–Ta–Ti.

в значительной степени от характеристик входящих в состав элементов, однако это предположение требует дальнейшего изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом дуговой плавки с последующей гомогенизацией были получены эквиатомные однофазные бинарные, тройные и четверные твердые растворы на основе системы V–Nb–Ta–Ti с ОЦК-решеткой. В исходных материалах, до облучения, обнаружены сжимающие напряжения. Добавление Nb и Ta в сплав приводит к увеличению уровня сжимающих напряжений, в то время как добавление Ti – к их уменьшению.

Фазовый состав и структура приповерхностного слоя бинарных, тройных и четверных твердых растворов на основе V–Nb–Ta–Ti являются устойчивыми к облучению ионами гелия с энергией 40 кэВ и флуенсом 2×10^{17} см$^{-2}$. Облучение приводит к значительному росту уровня сжимающих напряжений в многокомпонентном твердом растворе VNbTaTi, что связано с накоплением большого числа имплантированных ионов гелия и снижению микронапряжений в результате сегрегации Ti и V к границам зерен. Для сплавов VNb и VNbTa не наблюдается значительного изменения микро- и макронапряжений, что говорит о лучшей радиационной стойкости данных сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Armstrong R.C., Wolfram C., de Jong K. et al.* // Nat. Energy. 2016. V. 1. P. 15020. https://doi.org/10.1038/nenergy.2015.20
2. *Zinkle S.J., Busby J.T.* // Mater. Today. 2009. V. 12. P. 12. https://doi.org/10.1016/S1369-7021(09)70294-9
3. *Henry J., Maloy S.A.* // Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors. Elsevier, 2017. P. 329. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100906-2.00009-4
4. *Murty K., Charit I.* // J. Nucl. Mater. 2008. V. 383. P. 189. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.08.044
5. *Zinkle S.J, Terrani K.A., Snead L.L.* // Curr. Opin. Solid. St. Mater. 2016. V. 20. P. 401. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2016.10.004
6. *Jin K., Bei H.* // Front. Mater. 2018. V. 5. P. 1. https://doi.org/10.3389/fmats.2018.00026
7. *Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J. et al.* // Mater. Sci. Forum. 2007. V. 560. P. 1. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.560.1
8. *Tsai M.-H., Yeh J.-W.* // Mater. Res. Lett. 2014. V. 2. P. 107. https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690
9. *Jien-Wei Y.* // Ann. Chim. Sci. Mat. 2006. V. 31. P. 633. https://doi.org/10.3166/acsm.31.633-648
10. *Miracle D.B., Senkov O.N.* // Acta Materialia. 2017. V. 122. P. 448. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081
11. *Sellami N., Debelle A., Ullah M.W. et al.* // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2019. V. 23. P. 107. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2019.02.002
12. *Jin K., Mu S., An K. et al.* // Mater. Des. 2017. V. 117. P. 185. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.12.079

13. *Zarkadoula E., Samolyuk G., Weber W.J.* // Comput. Mater. Sci. 2019. V. 162. P. 156. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.02.039

14. *Zhao S., Stocks G.M., Zhang Y.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 24043 https://doi.org/10.1039/C6CP05161H

15. *Zhao S., Egami T., Stocks G.M. et al.* // Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. P. 013602. https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.2.013602

16. *Zhao S., Osetsky Y., Barashev A.V.* // Acta Mater. 2019. V. 173. P. 184. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.04.060

17. *Lu C., Niu L., Chen N.* // Nat. Commun. 2016. V. 7. P. 13564. https://doi.org/10.1038/ncomms13564

18. *Lu C., Yang T., Niu L.* // J. Nucl. Mater. 2018. V. 509. P. 237. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.006

19. *Zinkle S.J., Was G.S.* // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 735. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.004

20. *Agarwal S., Trocellier P., Serruys Y.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2014. V. 327. P. 117. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.062

21. *Birkholz M.* Thin Film Analysis by X-ray Scattering. Print ISBN:9783527310524, 2005

22. *Nath D., Singh F., Das R.* // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 239. P. 122021. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122021

23. *Prevey P.S.* // ASM International, ASM Handbook. 1986. V. 10. P. 380. https://doi.org/10.31399/asm.hb.v10.a0001761

24. *James F.Z., Ziegler M.D., Biersack J.P.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. At. 2010. V. 268. P. 1818. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091

25. *Jia N., Li Y., Huang H.* // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2021. V. 550. P. 152937. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.152937

26. *Kozak R., Sologubenko A., Steurer W.* // Cryst. Mater. 2015. V. 230. P. 55. https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1739

27. *Trinkaus H., Singh B.N.* // J. Nucl. Mater. 2003. V. 323. P. 229. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.09.001

28. *Jia N., Li Y., Huang H. et al.* // J. Nucl. Mater. 2021. V. 550. P. 152937. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.152937

29. *Kombaiah B., Jin K., Bei H. et al.* // Mater. Des. 2018. V. 160. P. 1208. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.11.006

30. *He M.R., Wang S., Shi S., Jin K. et al.* // Acta Mater. 2017. V. 126. P. 182. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.046

31. *Harrison R.W., Greaves G., Le H. et al.* // Curr. Opin. Solid. St. Mater. 2019. V. 23. P. 100762. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2019.07.001

Structural and Phase Changes in Concentrated Solid Solutions of the V–Nb–Ta–Ti System Irradiated with Helium Ions

V. V. Uglov[1, *], S. V. Zlotski[1], M. M. Belov[1], A. E. Ryskulov[2], Jin Ke[3], I. A. Ivanov[2], A. E. Kurakhmedov[2], D. A. Mustafin[2], A. D. Sapar[2], Y. V. Bikhert[2]

[1]Belarusian State University, Minsk, 220030 Belarus

[2]Institute of Nuclear Physics, Nur-Sultan, 050032 Kazakhstan

[3]Beijing Institute of Technology, Beijing, 100811 China

**e-mail: Uglov@bsu.by*

The aim of this work is to study the effect of irradiation with low-energy helium ions with a fluence 2×10^{17} cm^{-2} and an energy of 40 keV on the structural-phase state of multicomponent solid solutions based on V–Nb–Ta–Ti. These studies are aimed at obtaining new data on the radiation resistance of multicomponent solid solutions, which have great potential for use as structural materials for new generation reactors. As a result of the work carried out by scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis, it was found that all alloys of the system belong to equiatomic single-phase solid solutions and in the initial state, have a homogeneous distribution of elements on the surface and have compressive micro- and macro-stresses. The conducted studies have shown that irradiation with helium ions of alloys of the V–Nb–Ta–Ti system does not lead to the decay of the solid solution and disturbance of the equiatomicity and uniformity of the distribution of elements on the surface. Irradiation with helium ions does not lead to a significant change in the level of micro- and macro-stresses for VNb and VNbTa systems, while for VNbTaTi alloy there is an increase in compressive stresses, which may be due to the segregation of elements and the accumulation of helium-vacancy clusters.

Keywords: high-entropy alloys, HEA, multicomponent solid solutions, irradiation, radiation defects, helium ions, residual stress.

УДК 537.533.35:621.382

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНОГО БУРОВОГО РАСТВОРА НА ПОРОВОЕ ПРОСТРАНСТВО ПОРОД

© 2023 г. В. А. Кузьмин[a], *, Н. А. Скибицкая[a], **

[a]*Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, 119333 Россия*

**e-mail: Kuzminva@mail.ru*

***e-mail: skibitchka@mail.ru*

Поступила в редакцию 24.05.2022 г.
После доработки 30.06.2022 г.
Принята к публикации 30.06.2022 г.

Методами электронной микроскопии изучено воздействие полимер-коллоидных буровых растворов на поровое пространство в карбонатных коллекторах нефтегазоконденсатного месторождения. Показано, что воздействие полимеров, входящих в состав буровых растворов, изменяет поверхность порового пространства пород. Это влияет на технологию разработки нефтяных месторождений и интенсификацию добычи нефти. В то же время, за счет отложений полимерных компонентов в поровом пространстве породы свойства образцов изменяются. Это необходимо учитывать при проведении петрофизических исследований на образцах, а также при геофизических исследованиях призабойной зоны методами с малым радиусом исследования. Приведены результаты морфологических исследований с помощью электронного микроскопа порового пространства пород после воздействия полимер-коллоидных буровых растворов. Изучены полимерные пленки, образованные из компонентов бурового раствора. Установлено, что после бурения горизонтальных скважин изменение смачиваемости порового пространства связано с возникновением полимерной пленки на карбонатных кристаллах. Толщина этой пленки, измеренная прямым методом, составляет в исследованных образцах 60–200 мкм. Отмечено, что именно эти изменения в дальнейшем могут приводить к ошибкам при определении петрофизических свойств.

Ключевые слова: электронная микроскопия, полимер-коллоидные буровые растворы, морфология, растровая электронная микроскопия, полимерные пленки, смачиваемость, карбонатные породы, нефтегазоконденсатные месторождения.

DOI: 10.31857/S102809602302005X, **EDN:** DSHKTR

ВВЕДЕНИЕ

Основными технологическими функциями буровых растворов являются промывка забоя и ствола скважин от шлама, а также охлаждение бурового инструмента. Кроме этого, буровые растворы должны выполнять специфические функции, такие как предотвращение обвалообразований, водо-, газо- нефтепроявлений и поглощений в скважинах. По ряду причин буровые растворы на глинистой основе не всегда эффективны [1]. Поэтому для сложных скважин разработаны специальные полимер-содержащие буровые растворы, в которых для снижения фильтрационной вязкости применяют реагенты-стабилизаторы, в частности, на основе акриловых полимеров и биополимеров [1, 2].

Получение гелей для буровых жидкостей основано на обработке растворов полимерных реагентов с реакционноспособными карбоксильными группами реагентами-сшивателями (кросс-агентами). Наиболее доступными и дешевыми являются вязкоупругие смеси на основе полиакриламида и других водорастворимых эфиров целлюлозы с добавками солей поливалентных металлов (алюминия, железа) [3, 4].

Эффективность применения композиций на основе щелочных силикатно-полимерных гелей при выравнивании профиля приемистости нагнетательных скважин в Западной Сибири была показана исследованиями и промысловыми работами [5]. В настоящее время разработаны и широко апробированы силикатно-полимерные гели, имеющие достаточно длительное время начала гелеобразования и относительно высокую прочность, чтобы выдерживать значительные градиенты давления [6, 7]. Также разработаны сухие смеси для приготовления экологически чистых буровых растворов на основе биополимеров, и являющихся технологически более удобными.

Таблица 1. Свойства бурового раствора на основе сухой смеси ПКР по данным [7]

Техническая характеристика	Показатель
pH	9.3
Плотность, г/см^3	1
Пластическая вязкость, Па · с	15
Условная вязкость, с	172
Статическое напряжение сдвига, дПа	32.4/33.6
Фильтрация, см^3	4
Псевдопластичность, Па	0.37
Консистенция, ед.	2.6

При бурении на площадях Оренбургского газоконденсатного месторождения (ОНГКМ) в поисково-разведочных и добывающих горизонтальных скважинах в качестве буферных жидкостей применяют специальные полимер-коллоидные буровые растворы (ПКБР) на основе сухих смесей биополимера марки К. К. “Робус” (ТУ 9172-003-35944370-01). Более чем трехлетний опыт применения ПКБР на ОНГКМ и других месторождениях Российской Федерации позволяют констатировать: ПКБР эффективны для вскрытия продуктивных отложений и использования для капитального и профилактического ремонта скважин [7]. ПКБР позволяет многократно снизить затраты при приготовлении буровых растворов, снизить нагрузки на снабженческие службы нефтяных и газовых компаний, уменьшить транспортные расходы и т.д. Биополимер изготавливают из сырья естественного происхождения, который не оказывает токсического действия на организм людей. Следует отметить также, что использование таких смесей для приготовления буровых растворов позволяет получить более высокие дебиты отдачи пластов. Технические характеристики ПКБР, разработанного на основе биополимера марки К. К. “Робус” применяемого на ОНГКМ, в сравнении с глинистым буровым раствором приведены в табл. 1 (по данным [7]).

Эффективность применения ПКБР в качестве водоизолирующего способа основана на изменении смачиваемости непосредственно в проницаемой зоне пласта, которое обеспечено полимерной природой основного компонента бурового раствора. Однако применение ПКБР, в отличие от глинистых растворов, значительно изменяет поровое пространство породы непосредственно в извлекаемом керне и околоскважинной зоне. В работе [8] было показано, что применение ПКБР изменяет смачиваемость и таким образом влияет на коллекторские свойства породы. Для этого авторами были разработаны и применены оригинальные методики определения избирательной смачиваемости и проведены лабораторные исследования на кернах. Авторами были изучены породы ОНГКМ и сопоставлены данные для пород, извлеченных из скважин, пробуренных с использованием полимер-коллоидного и глинистого буровых растворов. Избирательную смачиваемость определяли на основе традиционной методики измерения угла смачивания (метод лежащей капли), образованного на поверхности образца в системе вода–углеводородная жидкость, модифицированной с помощью современной цифровой техники. Для этого использовали цифровой микроскоп и программу измерения углов смачивания по изображениям капель [9]. С помощью микроскопа наблюдали формирование капель в специальной камере и измеряли углы смачиваемости гексана на поверхности водонасыщенных образцов пород в водной среде и смачиваемости водой насыщенных гексаном образцов пород в среде гексана на большом количестве образцов по схеме, приведенной на рис. 1.

На основе результатов измерения краевых углов смачивания $\theta_{Г-В}/\theta_{В-Г}$ рассчитывали параметр

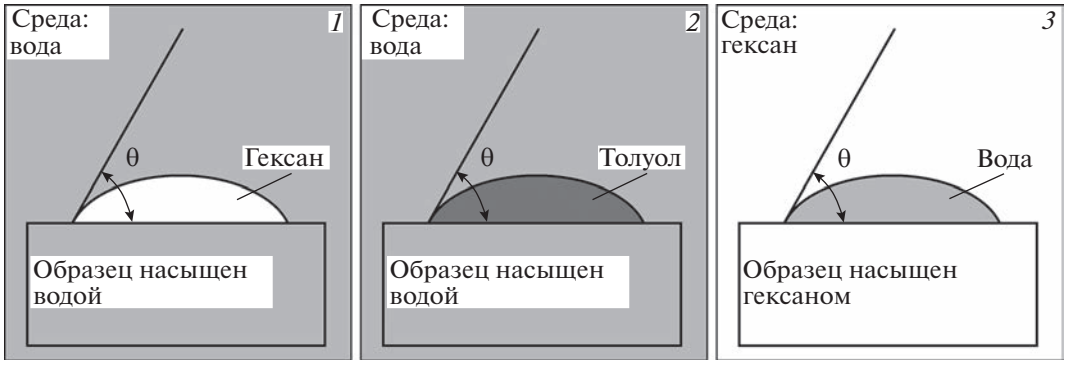

Рис. 1. Схема определения избирательной смачиваемости образцов в различных средах и различными жидкостями.

относительной (преимущественной) смачиваемости по отношению к углеводородам. Если в результате оценки было получено, что этот параметр <1, то порода в относительно гидрофобная. Если параметр >1, тогда порода относительно гидрофильная [10]. На основе полученных результатов по смачиваемости образцов, полученных бурением с использованием ПКБР, а также измерений пор методами электронной микроскопии авторами было установлено, что воздействие ПКБР на образцы керна приводит к значительным изменениям поверхностных свойств пород карбонатных нефтегазоматеринских отложений при бурении скважин на ОНГКМ. Оценка относительной (преимущественной) смачиваемости $\theta_{Г-В}/\theta_{В-Г}$ на основе сопоставлений коэффициентов защемленной в порах газонасыщенности $K_{гз}$ с отношением диаметров пор и каналов $d_{пор}/d_{кан}$ показала, что в действительности породы западной и восточной частей ОНГКМ являются более смачиваемыми углеводородами, чем водой. Схожую характеристику по смачиваемости имеют породы центральной части месторождения по данным изучения керна, отобранного с применением глинистого бурового раствора, не меняющего поверхностные свойства образцов. Таким образом, авторы работы [8], с учетом большого количества (более 3000) петрофизических измерений, выполненных на этих же образах, и сравнительного анализа, пришли к выводу, что воздействие полимеров искажает поверхностные свойства и данные геофизических исследований скважин с небольшим радиусом исследования.

Анализ смачиваемости отмытых (экстрагированных) образцов керна показал, что изменения поверхностных свойств и, следовательно, проницаемости пород при применении ПКБР необходимо учитывать при последующих петрофизических измерениях для различных типов пород.

Установленные эффекты воздействия на породы требуют детального изучения изменения порового пространства. В связи с этим в настоящей работе с использованием методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) были исследованы карбонатные породы из горизонтальной скважины ОНГКМ, пробуренные с применением ПКБР.

МЕТОДИКА

Исследование кернов проводили по стандартным методикам, применяемым в РЭМ, а также методами изучения порового пространства [11–16]. Для этого из выбуренных кернов откалывали небольшой образец размерами до 2 см. Поверхность скола исследовали в стандартном режиме (вторичные электроны) с помощью растрового электронного микроскопа SUPRA 50 VP (фирмы Carl Zeiss) с разрешением 1.0 нм. Также проводили анализ поверхности скола путем подбора относительно горизонтального расположения исследуемой поверхности с применением энергодисперсионного спектрометра INCA Energy (фирма Oxford Instruments). Для устранения зарядки образцы покрывали золотом по стандартной методике ионного напыления.

Поровое пространство изучали методом катодолюминесценции. Для этого образцы пропитывали люминесцентными веществами, а наблюдение порового пространства осуществляли в режиме катодолюминесценции [13]. Суть методики исследования порового пространства заключается в следующем. Из керна приготавливают пришлифованные образы пород, поровое пространство которых предварительно полностью насыщено люминесцирующим под электронным пучком органическим люминофором. Получаемые бинарные изображения сечений пустот на поверхности образца породы высвечиваются белыми участками на черном фоне и легко распознаются анализатором изображения для обсчета с помощью специальных программ. Метод позволяет анализировать структуру порового пространства на основе сеточного модельного представления, и определять усредненные размерные параметры ячейки пора–канал. Для этого применяют специально разработанные программы [17] В качестве основных размерных характеристик рассчитывают средний диаметр поры, усредненное количество каналов, выходящих из поры, их средний диаметр.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе были проанализированы результаты исследования методом РЭМ керна, относящегося к нижнепермским отложениям восточной частей ОНГКМ. Керн был отобран из горизонтальной скважины № 10056, пробуренной с применением ПКБР. Породы в изученном интервале глубины залегания представлены преимущественно карбонатными соединениями, известняками, которые имеют смешанное пустотное пространство: порово-трещинное, порово-каверновое, что связано не только с интенсивностью проявления тектонической напряженности и разрядки на площади месторождения, но и прошедшими катагенетическими преобразованиями. Образцы в виде сколов, приготовленных из извлеченных кернов, были детально исследованы методом РЭМ. На основании полученных данных был проведен сравнительный анализ по

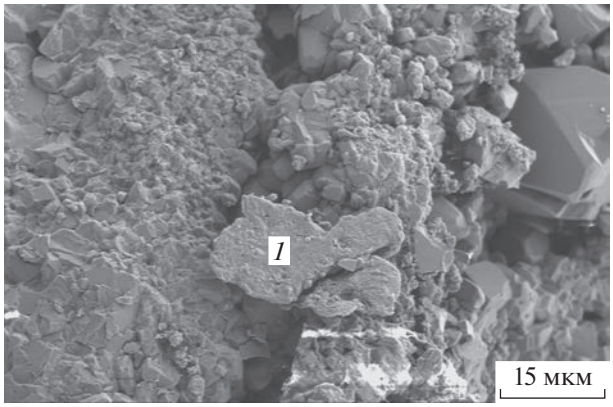

Рис. 2. Пример строения перекристаллизованного известняка, взятого из скважины № 10056 ОНГКМ на глубине 2040–2043 м. В центральной части изображения (*1*) сгусток (“капля”) коллоидного органического вещества.

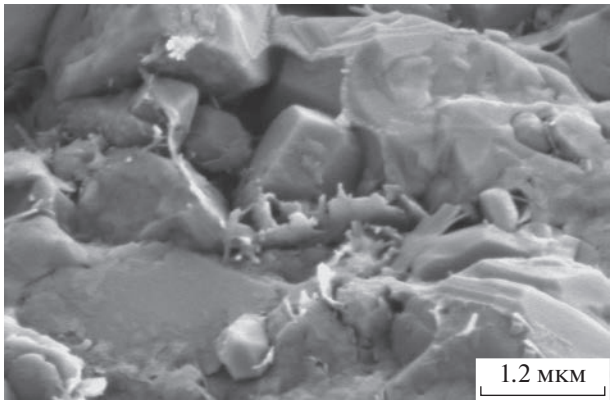

Рис. 3. Строение известняка. Полимерная пленка покрывающие первичные зерна кальцита в поровом пространстве известняка (нефтенасыщенный пласт).

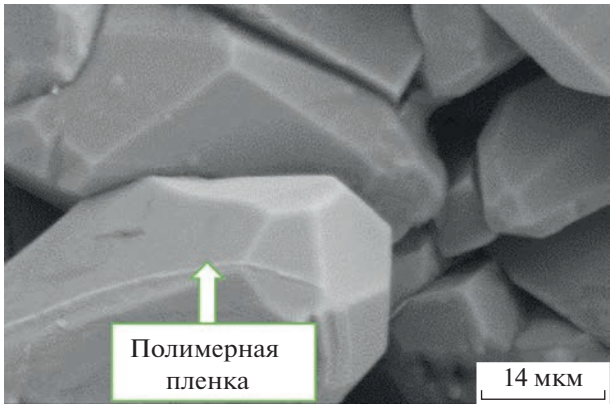

Рис. 4. Полимерные пленки, обволакивающие вторичные кристаллы кальцита, взятого из скважины № 10056 ОНГКМ на глубине 2040–2043 м.

усредненным параметрам размеров пор, а также выполнен морфологический анализ изображений, полученных с помощью вторичных электронов. В изученных карбонатных породах, преобладают известняки, в которых прошли интенсивные вторичные процессы, с образованием относительно крупных пор и формированием вторичных кристаллов кальцита в фильтрующих поровых каналах. Вторичные преобразования инициировали процессы развития очаговой пористости, связанной с преобразованием карбонатной матрицы на этапе катагенеза и, соответственно, выделения в поровое пространство высокомолекулярных компонентов матричной нефти [18, 19]. В качестве примера анализа строения методом РЭМ, приведены данные исследования известняка из скважины № 10056 (2-й ствол), отобранного с глубины в интервале 2040–2043 м, в отложениях артинского яруса (нижнего отдела пермской системы). Показанное строение типично для всех изученных пород (рис. 2).

Согласно исследованиям методом РЭМ, порода представляет собой кальцитовую кристаллическую матрицу с кристаллами размером преимущественно 1–7 мкм, поровое пространство в которой в процессе катагенеза под влиянием повышенных температур, давлений и подземных вод претерпело определенные морфологические изменения. В породах прошли вторичные преобразования, связанные с изменением фазового состояния самой карбонатной матрицы (процессы преобразования карбонатно-органического полимерного вещества [20]). Об этом свидетельствует наличие крупных пористых очагов с поровыми каналами, инкрустированных вторичным кальцитом. В пористых очагах были обнаружены артефакты, связанные с воздействием бурового раствора, заключающиеся в том, что зерна в поровых каналах со стороны порового пространства местами покрыты полимерной пленкой-оболочкой, а открытые фильтрующие поровые каналы частично перекрыты полимерной пленкой, образованной компонентами ПКБР (рис. 3). В крупных поровых каналах поверхность пор покрыта полимерной пленкой ПКБР, что хорошо видно на аутигенных, вновь образованных, кристаллах кальцита (рис. 4).

Наличие полимерной пленки от ПКБР было подтверждено исследованиями с использованием микрозонда. В табл. 2 приведены результаты элементного анализа зерна кальцита покрытого полимерной пленкой.

Из приведенных данных рентгеновского энергодисперсионного анализа следует, что кристаллы кальцита покрыты тонкой пленкой, с относительно высоким значением содержания углерода

Таблица 2. Содержание элементов в полимерной пленке, покрывающей кальцит из скважины № 10056 (2-й ствол) ОНГКМ, полученной при бурении с применением ПКБР на глубине 2040–2043 м

Элементный состав	C	O	Na	Cl	K	Ca
Вес. %	61.157	25.408	2.139	5.227	1.311	4.621

Таблица 3. Структурные параметры породы из скважины 1ВМС (ОНГКМ) на глубине 1896.0–1898.6 м

Структурные параметры	До воздействия ПКБР	После воздействия ПКБР
Средняя площадь пор и каналов, мкм^2	246.71	234.60
Средний эквивалентный диаметр пор и каналов, мкм	17.73	15.51
Средний периметр пор и каналов, мкм	61.03	52.23
Координационное число, $N_{кан}/N_{пор}$	201	191
Средний диаметр каналов, мкм	8.06	7.56
Средний диаметр пор, мкм	147.87	145.64
Отношение $d_{пор}/d_{кан}$	18.35	19.26
Проницаемость (расчетная), $K_{пр}$, $\times 10^{-15}$ м^2	5.571	4.956

(61.187%), не характерное для кальцита, в котором соотношении химических элементов составляет Ca = 40 вес. %, C = 12 вес. % и O = 48 вес. %. Наличие других элементов отображает влияние кальцитовой подложки и пластовых жидкостей в поровом пространстве породы.

Исследования методом РЭМ показали наличие полимерного слоя и на поверхности вторичного доломита, повсеместно встречающегося в известняках. Было установлено, что в отличие от адсорбированных углеводородных слоев, образующихся при контакте зерен с нефтью, полимерные пленки, формирующиеся в поровом пространстве в результате воздействия ПКБР, не имеют прочной химической связи с поверхностью карбонатных зерен, о чем свидетельствует наличие пустых оболочек с характерной кристаллографической формой [21]. Образование таких оболочек связано с формированием полимерной пленки на вторичных карбонатных кристаллах со стороны контакта с полимерными компонентами бурового раствора в поровом пространстве и их отслаивания в процессе приготовления скола образца. При приготовлении образца (скола) для РЭМ полимерные слои в виде пустотелых оболочек, сохраняющих кристаллографическую форму минералов, на которых они сформировались, остаются на исследуемой поверхности образца, а минеральные зерна, иногда переносятся на сколотую часть образца. Такие артефакты позволяют по кристаллографической форме исходного зерна определять принадлежность полимерной оболочки к минералу, на котором сформировалась пленка (рис. 5). Совершенно очевидно, что формирование полимерных слоев и пленок в поровом пространстве пород при бурении с применением ПКБР не только изменяет поверхностные свойства породы, но и изменяет само поровое пространство.

Для оценки этого фактора методом катодолюминесценции изучено поровое пространство породы. Исследование показало изменение характера кривой распределения пор по размерам до и после воздействия ПКБР. Для этого был проведен сравнительный анализ на основе реальных изображений порового пространства породы, пробуренной с использованием ПКБР, и компьютерного моделирования порового простран-

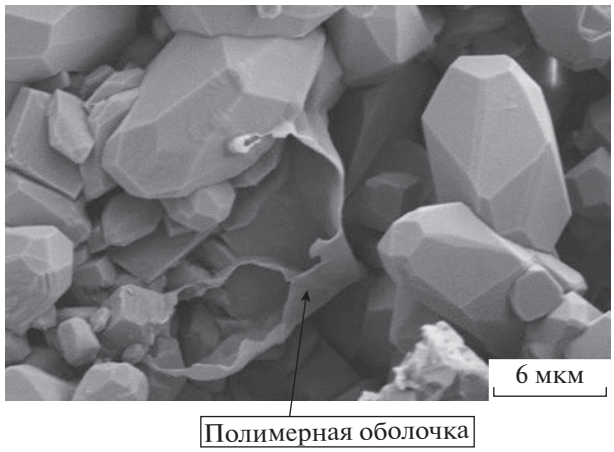

Рис. 5. Строение известняка, взятого из скважины № 10056 ОНГКМ на глубине 2040–2043 м. Видны сохранившиеся после растворения зерен кальцита полимерные оболочки.

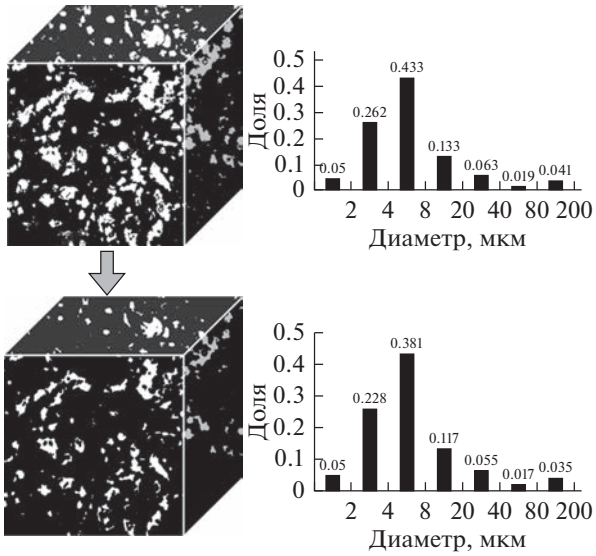

Рис. 6. Изменение структуры порового пространства в известняке при воздействии ПКБР, полученное методом катодолюминесценции: а – реальное поровое пространство после воздействия ПКБР; б – компьютерная реконструкция до воздействия ПКБР. Увеличение в 500 раз.

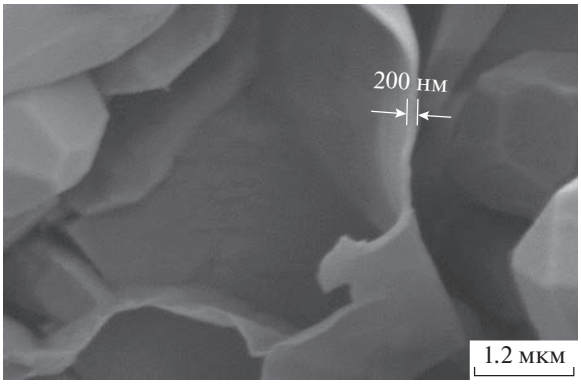

Рис. 7. Детализация фрагментов углеводородной оболочки.

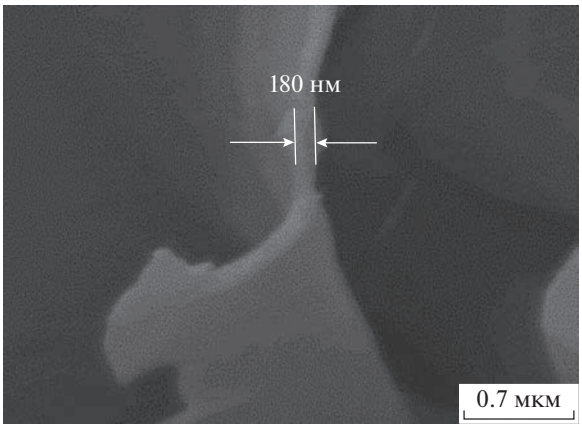

Рис. 8. Толщина полимерного слоя на зернах кальцита в конкретном месте.

ства этой породы до воздействия ПКБР. Полученные параметры порового пространства были сопоставлены (табл. 3 и рис. 6).

Из приведенных данных видно, что средний размер поровых каналов после воздействия ПКБР уменьшился, с 8.06 до 7.56 мкм. Кроме этого, изменилось координационное число поровой системы (т.е. соотношение пор и каналов), оно несколько уменьшилось: с 201 до 191. Это означает, что часть наиболее мелких поровых каналов полностью отключалась от фильтрации. Такие геометрические изменения порового пространства уменьшают проницаемость породы. Морфологический анализ показал, что в поровом пространстве после воздействия ПКБР часть фильтрующих поровых каналов (наиболее мелких) полностью перекрывается полимерными компонентами бурового раствора. Поэтому представляет интерес оценка объема полимерных компонентов от ПКБР в поровом пространстве образца. С учетом этого, были проведены измерения (рис. 7, 8) толщины слоя, покрывающего кристаллы кальцита в поровом пространстве в образцах пород, пробуренных с применением ПКБР. Прямые измерения толщины полимерной пленки по РЭМ-изображениям составили на разных кристаллах 60–200 нм. Это является достаточно малой величиной с точки зрения влияния на проницаемость породы за счет снижения пористости. То есть просветность (поверхностная пористость) фильтрующих поровых каналов, имеющих размеры от 1–200 мкм и средний диаметр 8.06 мкм, и пор со средним размером 147.87 мкм снижается не более чем на 2%. Таким образом, основным фактором снижения проницаемости за счет изменения порового пространства является частичное поперечное перекрытие каналов пленкой, причем ее толщина в этом случае не имеет значения (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение методами РЭМ пород, пробуренных с применением ПКБР, показало, что полимерные слои в виде пленок могут покрывать первичные и вторичные кристаллы в карбонатных породах, а также перекрывать поровые каналы минимального диапазона фильтрации 1–5 мкм. В крупных порах развитых пористых очагов, пленки покрывают вторичные карбонатные кристаллы, изменяют смачиваемость и таким образом искажают первоначальные петрофизические свойства образцов, что необходимо учитывать при петрофизических исследованиях. Причем, чем более крупные поровые каналы, тем больше масштаб воздействия на смачиваемость. Мелкие поры частично блокируются отслоившимися фрагментами по-

лимерной пленки. Проницаемость снижается за счет заполнения объема порового пространства по мере уменьшения открытой пористости породы.

Сохраненные полимерные пленки-оболочки кристаллов, точно повторяющие кристаллографический облик растворенного минерала, дают возможность при исследовании методами РЭМ по форме идентифицировать их принадлежность к породообразующему минералу. Анализ морфологии таких полимерных пленок-оболочек показывает, что их толщина не постоянна даже в пределах поры и часто связана с размерами кристаллов, на которых она сформировалась. Более мелкие кристаллы покрыты более тонкой оболочкой. Толщина фрагментов полимерных пленок в исследованных породах, измеренная прямым методом по изображениям, полученным с применением вторичных электронов, с тщательным контролем фокусного расстояния растрового микроскопа, составила на разных кристаллах кальцита от 60 до 200 нм.

Таким образом, исследования подтвердили, что воздействие ПКБР приводит к существенным изменениям поверхностных свойств порового пространства и относительно небольшим изменениям геометрии поровых каналов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнения в рамках государственного задания по теме “Прогноз состояния ресурсной базы нефтегазового комплекса России на основе системных исследований перспектив нефтегазоносности природных резервуаров в карбонатных, терригенных и сланцевых формациях” № АААА-А19-119030690047-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фигурак А.А.* Осложнения и аварии при бурении нефтяных и газовых скважин: метод. Указания. Иркутск: ИрГТУ, 2013. 40 с.
2. *Булатов А.И., Габузов Г.Г.* Гидромеханика углубления и цементирования скважин. М.: Недра, 1992. 368 с.
3. *Иванов Ю.А.* // Управление качеством в нефтегазовом комплексе. 2011. № 2. С. 60.
4. *Лушпеева О.А., Кошелев В.Н., Вахрушев Л.П., Беленко Е.В. и др.* // Нефтяное хозяйство. 2001. № 4. С. 22.
5. *Грязнов И.В., Коновалов Е.А., Изюмский В.П., Иванов Ю.А.* // Газовая промышленность. 2009. № 11(638). С. 58.
6. *Кашкаров Н.Г. Сенюшкин С.В. Титов Ю.Н.* // Геофизика, бурение и нефть. 2007. № 10. С. 34. https://naukarus.com/eksperimentalnye-issledovaniya-biopolimernyh-komponentov-burovyh-rastvorov
7. *Смирнов С.П., Жуков Г.П., Титов Ю.Н., Титов Г.Н.* // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журн.). 2005. № 6. С. 58.
8. *Скибицкая Н.А., Бурханова И.О., Большаков М.Н., Кузьмин В.А., Марутян О.О.* // SOCAR Proceedings Special Issue. 2021. № 2. P. 017–027. https://doi.org/10.5510/OGP2021SI200545
9. *Скибицкая Н.А., Кузьмин В.А., Марутян О.О. и др.* // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика. 2016. Т. 1. № 13. https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2016-13.art3
10. *Ammot E.* // Adv. Mech. Eng. 1959. V. 216. P. 156.
11. Практическая растровая электронная микроскопия. / Ред. Гоулдстейн Дж., Яковица Х. М.: Мир, 1978. 657 с.
12. *Кузьмин В.А.* Методика и основные результаты изучения пород – коллекторов сложного строения на растровом электронном микроскопе. Авт. дис. к. г.-м. н. Москва: МИНХ и ГП им. И.М. Губкина. 1984.
13. *Kuzmin V.A.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2007. V. 1. № 6. P. 687.
14. *Кузьмин В.А., Соколов В.Н.* Использование компьютерного анализа РЭМ-изображений для оценки емкостных и фильтрационных свойств пород – коллекторов нефти и газа // Тез. докл. VIII Симп. по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. РЭМ-93. Черноголовка, 1993. С. 45.
15. *Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 1998. № 1. С. 33.
16. *Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н.* // Известия Акад. Наук. Сер. физ. 1999. Т. 63. № 7. С. 1328.
17. *Большаков М.Н., Скибицкая Н.А., Кузьмин В.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 2007. № 8. С. 108.
18. *Дмитриевский А.Н., Скибицкая Н.А., Вульфсон А.Н., Зекель Л.А., Прибылов А.А.* // Журн. физ. хим. 2007. Т. 81. № 5. С. 1.
19. *Дмитриевский А.Н., Скибицкая Н.А., Яковлева О.П.* Матричная нефть – дополнительный сырьевой ресурс нефтегазоконденсатных месторождений / Матер. Всерос. конф. “Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности. Теоретические и прикладные аспекты”. М.: ГЕОС, 2007. С. 80.
20. *Скибицкая Н.А., Бурханова И.О., Кузьмин В.А., Доманова Е.Г., Большаков М.Н., Марутян О.О.* // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика. 2016. № 1. Вып. 13. С. 1. https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2016-13.art1
21. *Ivanova A., Mitiurev N., Cheremisin A., Orekhov A., Kamyshinsky R., Vasiliev A.* // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 10667. https://doi.org/10.1038/s41598-019-47139-y

Studying the Influence of Polymer-Colloid Drilling Fluid on the Pore Space of Rocks

V. A. Kuzmin[1], *, N. A. Skibitskaya[1], **

[1]Institute of Oil and Gas Problems RAS, Moscow, 119333 Russia

**e-mail: kuzminva@mail.ru*

***e-mail: skibitchka@mail.ru*

Using electron microscopy methods, the effect of polymer-colloidal drilling fluids on the pore space in carbonate reservoirs of an oil and gas condensate field, was studied. It is shown that the impact of polymers included in drilling fluids changes the surface of the pore space of rocks. This affects the technology of developing oil fields and the intensification of oil production. At the same time, due to the deposition of polymer components in the pore space of the rock, the properties of the samples change. This must be taken into account when conducting petrophysical studies on samples, as well as in geophysical studies of the bottom-hole zone using methods with a small study radius. The results of morphological studies in the electron microscope of the pore space of rocks after the impact of polymer-colloidal drilling fluids, are presented. Polymer films formed from drilling fluid components are studied. It has been established that after drilling horizontal wells, the change in the wettability of the pore space is associated with the formation of a polymer film on carbonate crystals. The thickness of this film, measured by the direct method, is 60–200 μm in the studied samples. It is noted that these changes in the future can lead to errors in determining the petrophysical properties.

Keywords: electron microscopy, polymer colloidal drilling fluids, microstructure, microstructure, scanning electron microscope, polymer films, wettability, carbonate rocks, oil and gas condensate fields.

УДК 537.528:53.097:546.05:546.02

О ДИНАМИКЕ РАЗВИТИЯ И РЕЗУЛЬТАТАХ ДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

© 2023 г. А. В. Хлюстова[a], *, Н. А. Сироткин[a], А. В. Агафонов[a], М. А. Степович[b], М. Н. Шипко[c]

[a] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, 153045 Россия*

[b] *Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, Калуга, 248023 Россия*

[c] *Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, Иваново, 153003 Россия*

**e-mail: avlada5577@gmail.com*

Поступила в редакцию 26.06.2022 г.
После доработки 15.07.2022 г.
Принята к публикации 15.07.2022 г.

Свойства синтезируемых наноструктурированных материалов определяются методами их получения. Комбинирование электрических разрядов с жидкостью является одним из новых инструментов синтеза чистых структур, но, как и в случае традиционных методов синтеза, важную роль играют условия получения структур. В настоящей работе исследованы электрические и эмиссионные характеристики низкотемпературной плазмы постоянного тока в контакте с водой при токах 0.25 и 0.80 А. Рассчитаны значения мощности (энергии) отдельных разрядов. Установлено, что такой тип разряда горит в импульсном режиме. Сила тока разряда влияет на частоту появления разрядов и энергию отдельного разряда. Показано, что низкотемпературная подводная плазма является эффективным инструментом синтеза нанокомпозитов на основе оксидов металлов, прекурсорами которых являются металлические электроды. Методом эмиссионной спектроскопии изучены спектры излучения подводной плазмы. Установлено присутствие в спектрах линий атомов Ni и Cr, свидетельствующих о распылении электродов в процессе горения плазмы. Методом рентгенофазового анализа показано, что фазовый состав полученных продуктов определяется силой тока плазмы. Обнаружено формирование оксидов и гидроксидов Ni и Cr с различной валентностью ионов металлов.

Ключевые слова: подводная плазма, динамика развития, импульсный режим, энергия единичного разряда, частота импульсов, эмиссионные спектры, рентгенофазовый анализ, наноструктуры, слоистые двойные гидроксиды.

DOI: 10.31857/S1028096023020036, **EDN:** DSGHON

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные оксиды переходных металлов привлекают интерес исследователей из-за широкого разнообразия магнитных и электрических свойств, обусловленных кооперативными эффектами зарядового и спинового упорядочения. Среди них особо выделяются наночастицы Ni–Cr-шпинели, оксиды никеля и хрома с антиферромагнитным упорядочением, которые могут быть использованы при производстве сенсоров, электролизеров, запоминающих устройств, катализаторов и др. Эффективным инструментом для получения наночастиц оксидов никеля и хрома является плазма дугового разряда, лазерная абляция и самораспространяющийся высокотемпературный синтез [1–7]. Управление их физико-химическими свойствами в результате физического и химического воздействий на наноструктурированные материалы может быть реализовано при использовании низкотемпературной плазмы в контакте с водной средой [8–12]. В результате совместного протекания физических и химических процессов в такой плазме удается получить новые наноструктуры, ближний порядок и свойства которых определяются динамикой развития и параметрами электрического разряда [12–14].

Целью настоящей работы является изучение влияния параметров импульсного подводного разряда на химический состав и валентные состояния ионов Ni и Cr в формируемых оксидах и гидроксидах при распылении нихромовых электродов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез наноструктур осуществляли при действии низкотемпературной плазмы электрического разряда в дистиллированной воде. Плазма

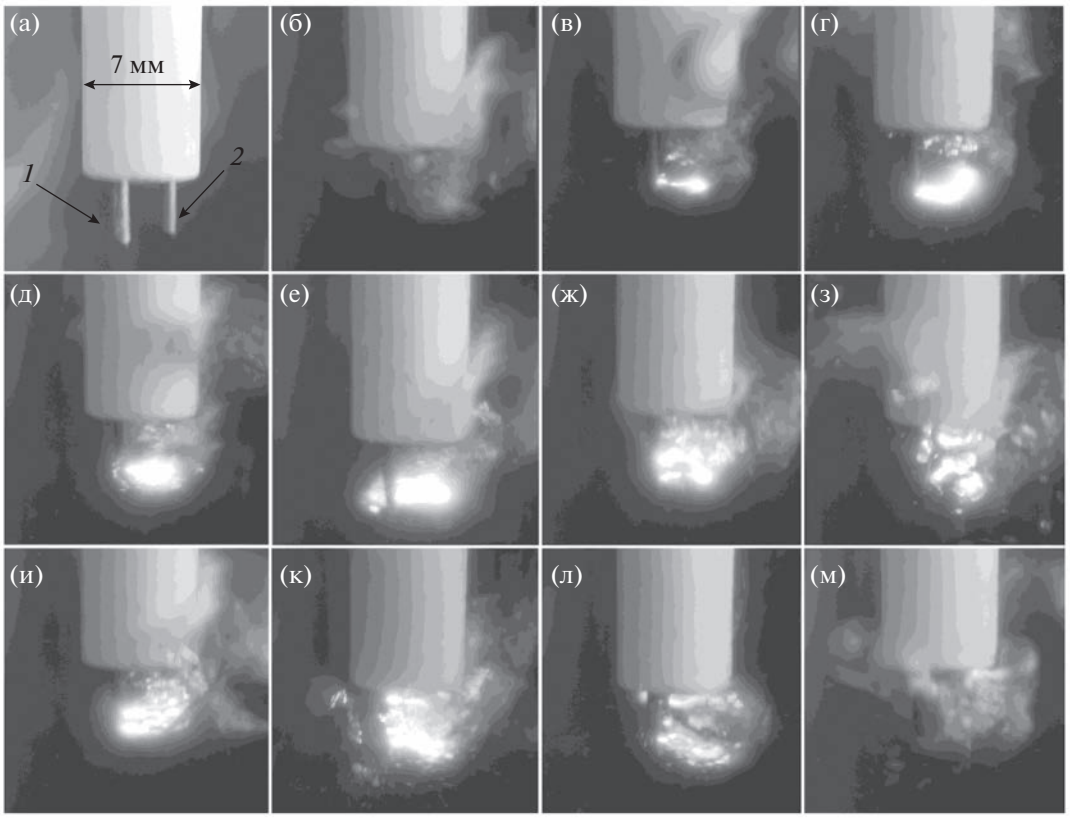

Рис. 1. Динамика развития подводного импульсного разряда; а – момент включения; б – электролиз и перегрев воды; в, г, д, е – начальная стадия разряда; ж, з, и, к – активная стадия разряда; л – прекращение разрядного импульса; м – схлопывание парогазового пузыря. Цифрами обозначены анод (*1*) и катод (*2*).

возникала внутри газового пузыря, образующегося в дистиллированной воде при возбуждении электрического разряда между двумя нихромовыми электродами диаметром 1 мм, находящимися на расстоянии 1.5 мм друг от друга. Разность потенциалов между электродами варьировали от 0.5 до 1.5 кВ, а силу тока – в пределах от 0.25 до 0.80 А. Спектры оптического излучения разрядов регистрировали с использованием волоконно-оптического спектрометра AvaSpec ULS3648 (Avantes BV, Нидерланды) в диапазоне 200–900 нм с разрешением 0.3 нм. Временны́е зависимости интенсивности линий излучения Ni (341 нм) и Cr (520 нм) регистрировали в режиме записи относительной интенсивности излучения отдельной линии от времени. Динамику развития импульсного разряда регистрировали фотокамерой и визуализировали на экране компьютера. Образовавшийся после действия плазмы раствор с осадком из синтезированных структур после центрифугирования и фильтрации осадка высушивали при 150°C в течение 2 ч, после чего проводили рентгенофазовый анализ с использованием порошкового дифрактометра D2 PHASER (CuK_α, Bruker) в диапазоне $2\theta = 5°–60°$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты визуализации динамики развития подводной плазмы представлены на рис. 1. Видно, что при подаче высокого напряжения на электроды в процессе электролиза начинается процесс газовыделения на электродах. В местах высокой плотности тока (на концах электродов) в результате нагрева образуются парогазовые пузырьки. При достижении критических параметров, определяемых напряжением пробоя и размером газового пузыря, происходит пробой парогазового пузыря и возникает зона плазмы. Зона плазмы может перемещаться по всей длине электродов, но во время этого процесса может возникать до 3 плазменных каналов (рис. 1ж, 1з). Процесс развития подводного импульсного разряда сопровождается изменением его энергетических характеристик (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что пробой жидкости вызывает резкое увеличение амплитуды напряжений и

Таблица 1. Электрические характеристики импульсного подводного разряда с нихромовыми электродами

$i_{ср}$, А	$i_{макс}$, А	$U_{макс}$, В	P, Вт	$E_{разр}$, Дж	N, имп./с	D, %
0.25	0.72 ± 0.08	650 ± 60	67 ± 5	10.1 ± 0.9	7 ± 2	0.8
0.5	0.95 ± 0.12	670 ± 30	58 ± 11	8.5 ± 1.2	11 ± 1	1.5
0.8	2.42 ± 0.45	1900 ± 130	135 ± 18	19.9 ± 1.5	17 ± 2	3.1

Таблица 2. Распыляемые массы нихромовых электродов за 5 мин горения разряда

Ток разряда, А	Уменьшение массы анода, г	Уменьшение массы катода, г
0.25	0.0097	0.0006
0.5	0.0124	0.0013
0.8	0.0164	0.0014

силы тока. Сила тока разряда увеличивается в три раза, напряжение – в 1.5 раза. Средняя частота импульсов составляет 4–6 Гц, длительность одного разрядного импульса около 1.5 мс. Коэффициент заполнения D, определяемый периодом импульса, увеличивается с ростом силы тока.

Действие плазмы в зоне контакта с электродом вызывает его распыление. Об этом свидетельствуют данные убыли массы электродов (табл. 2). Как видно из данных табл. 2, увеличение силы тока плазмы не оказывает существенного влияния на скорость распыления катода, но заметно влияет на скорость распыления анода. Это объясняется не только действием плазмы, но и протеканием электрохимических процессов на поверхности электрода, а также изменением эмиссионных характеристик подводной плазмы (рис. 2).

В спектре присутствуют полосы ОН радикалов, линии бальмеровской серии водорода (H_α (656 нм), H_β (486 нм), H_γ (434 нм)) и линии кислорода (при 777.0 и 844.5 нм), характерные для всех плазменно-растворных систем. Следует отметить, что интенсивности полос ОН-, линий H_β, H_γ и кислорода возрастают с увеличением силы тока плазмы. Иная тенденция зарегистрирована для линий H_α, что свидетельствует о другом механизме возбуждения [15].

В эмиссионных спектрах также присутствуют линии, относящиеся к атомам Ni и Cr. Наличие в спектре линий Mn, Fe и полос FeO свидетельствует о присутствии примесей в сплаве. Появление в спектрах эмиссионных полос оксида железа указывает на протекание процессов хемилюминесценции между распыленными атомами железа и атомами кислорода в реакционной зоне плазмы [16]. Из рис. 2 видно, что интенсивность изучения линий никеля ниже, чем линий хрома, что может быть связано с тем, что излучательные переходы атомов хрома обусловлены переходами в основное состояние. В то же время для никеля в области длин волн 340–360 нм характерны излучательные переходы из возбужденного состояния атома в низколежащее неосновное состояние [17, 18]. Следовательно, в подводной плазме заселенность низкоэнергетических уровней атомов никеля ниже, чем, для атомов хрома, у которых электроны локализованы преимущественно на основном уровне.

Это находится в соответствии с временны́ми зависимостями интенсивности линий, соответствующих переходам $3f^0$–$3d$ для атома никеля Ni переходам z^5p^0–a^5s_2 для атомов Cr (рис. 3). Из рис. 3 отчетливо видно, что появление линий никеля и хрома в спектрах плазмы происходит не одновременно. Более того, некоторое уширение линий на зависимостях интенсивности от времени свидетельствует о суперпозиции нескольких разрядов, следующих друг за другом через короткий промежуток времени.

Обнаруженные особенности развития плазменного разряда обеспечивают специфический состав и структуру оксидов никеля и хрома. Это проявляется на результатах рентгенофазового анализа синтезированных порошков (рис. 4).

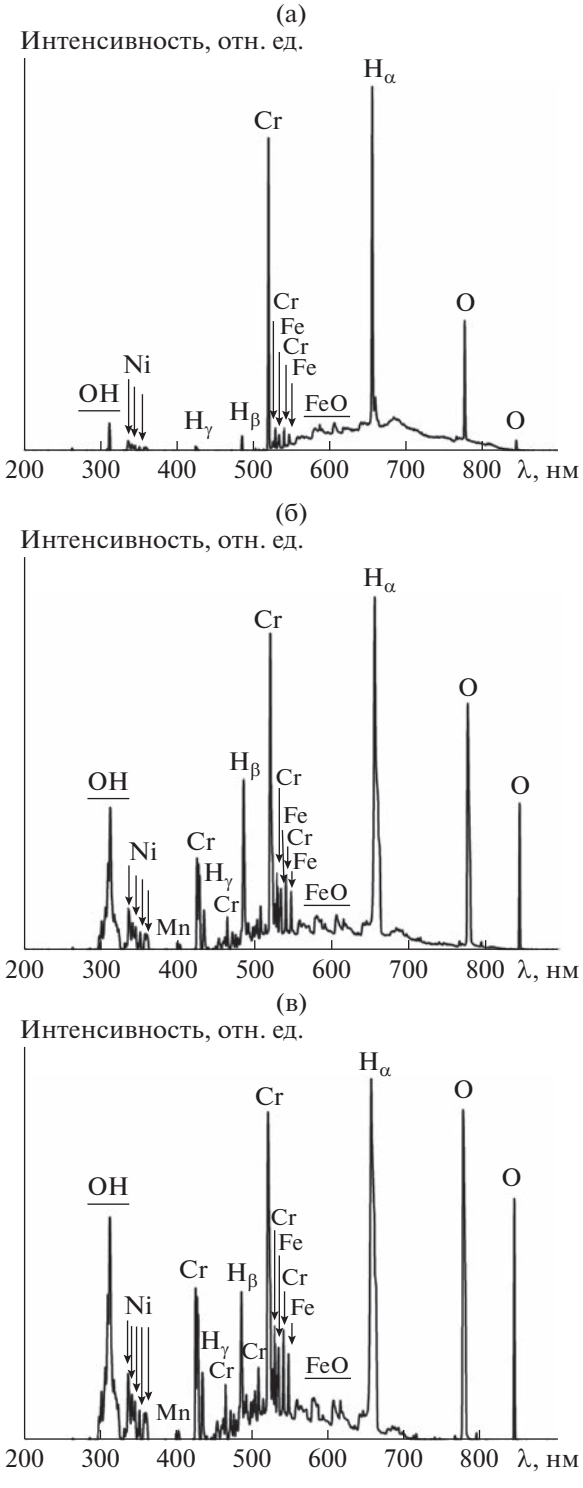

Рис. 2. Спектры излучения подводных импульсных разрядов с нихромовыми электродами при силе тока 0.25 (а), 0.50 (б) и 0.80 А (в).

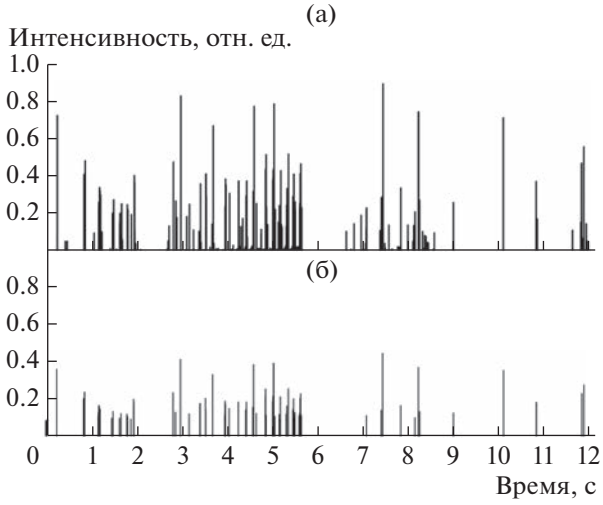

Рис. 3. Временны́е зависимости интенсивностей линий Cr λ = 520 нм (а) и Ni λ = 341 нм (б) при силе тока 0.25 А.

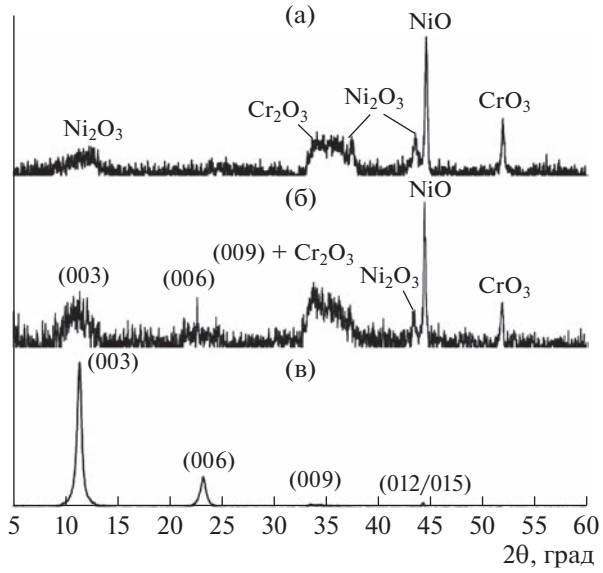

Рис. 4. Рентгенограммы порошков, полученных при силе тока плазмы 0.25 (а), 0.50 (б) и 0.80 А (в).

Из рис. 4 видно, что при силе тока 0.25 А формируются частицы, представляющие смеси оксидов NiO, Ni_2O_3, Cr_2O_3 и CrO_3. При увеличении силы тока до 0.80 А на рентгенограммах присутствуют рефлексы, относящиеся не только к вышеперечисленным оксидам, но и к слоистым двойным гидроксидам [19, 20]. Это соответствует и данным табл. 2, согласно которым, из-за малого времени контакта распыленного металла с зоной плазмы скорость распыления материалов электродов обеспечивает условия формирования слоистых двойных гидроксидов из гидроксидов металлов. Следовательно, состав синтезированных оксидов и валентное состояние ионов никеля и хрома определяется силой тока разряда, которая лими-

тирует динамику физико-химических процессов в плазме. В результате совместного протекания таких процессов формируются наноструктуры со специфическим ближним порядком в расположении ионов кислорода и металла, что является одной из причин проявлений каталитических свойств синтезируемых оксидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Низкотемпературная плазма в контакте с жидкостью является перспективным инструментом для синтеза новых наноструктур и нанокомпозитов. Скорость формирования и фазовый состав наноструктур определяются параметрами подводного импульсного разряда. С ростом силы тока разряда количество разрядов и их продолжительность увеличиваются, что влияет на скорость распыления электродов и динамику перемещения зоны плазмы вдоль поверхности электродов. Процесс распыления электродов сопровождается уменьшением массы электродов и изменением эмиссионных характеристик подводной плазмы. Это коррелирует с изменением фазового состава получаемых порошков и указывает на возможности получения нанооксидов никеля и хрома со следующим электронным состоянием ионов $Ni^{2+(3+)}$ и $Cr^{3+(6+)}$. Следовательно, в результате изменения параметров подводной плазмы можно управлять составом и свойствами синтезируемых структур.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены при использовании оборудования центра коллективного пользования “Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований”.

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lin C.H., Chen S.Y., Shen P.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 37. P. 16356. https://doi.org/10.1021/jp904288n
2. *Si P.Z., Wang X.L., Xiao X.F., Chen H.J., Liu X.Y., Jiang L., Liu J.J., Jiang Z.W., Ge H.L.* // J. Magnetics. 2015. V. 20. № 3. P. 211. https://doi.org/10.4283/JMAG.2015.20.3.211
3. *Farbod M., Shoushtari M.Z.* // Ceram. Int. 2017. V. 4. № 16. P. 13670. https://doi.org/10.106/j.ceramint.2017.07.077
4. *Моисеев Н.В., Новиков В.А., Амосов А.П.* // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2019. № 3. С. 15. https://doi.org/10.18323/2073-5073-2019-3-15-22
5. *Новиков В.А., Комзолов А. В., Жадяев А.А.* // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. 2017. № 2(54). С. 182.
6. *Novikov V., Xanthopoulou G., Knysh Y., Amosov A.P.* // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 15. P. 11733. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.004
7. *Новиков В.А., Фирсова И.А., Моисеев Н.В.* // Современные материалы, техника и технологии. 2020. № 2(29). С. 56.
8. *Ushakov A.V., Karpov I.V., Fedorov L.Y., Demin V.G., Goncharova E.A., Shaihadinov A.A., Zeer G.M., Zharkov S.M.* // Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. 2020. V. 124. P. 114352. https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114352
9. *Shirai N., Uchida S., Tochikubo F.* // Jap. J. Appl. Phys. 2014. V. 53. № 4. P. 046202. https://doi.org/10.7567/JJAP.53.046202
10. *Shutov D.A., Rybkin V.V., Ivanov A.N., Smirnova K.V.* // High Energy Chem. 2017. V. 51. № 1. P. 65. https://doi.org/10.1134/S0018143917010118
11. *Shen L., Zhao B., Zhang B., Xu J., Boča M., Shi Z.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 17. P. 23578. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.068
12. *Agafonov A.V., Sirotkin N.A., Titov V.A., Khlystova A.V.* // Russian J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 3. P. 253. https://doi.org/10.1134/S0036023622030020
13. *Khlyustova A.V., Shipko M.N., Sirotkin N.A., Agafonov A.V., Stepovich M.A.* // Bull. RAS: Phys. 2022. V. 86. № 5. P. 509. https://doi.org/S1062873822050100
14. *Khlyustova A., Sirotkin N., Titov V., Agafonov A.* // Curr. Appl. Phys. 2020. V. 20. № 12. P. 1396. https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.09.012
15. *Machala Z. Janda M., Hensel K., Jedlovský I., Leštinská L., Foltin V., Morvova M.* // J. Mol. Spectrosc. 2007. V. 243. № 2. P. 194. https://doi.org/10.1016/j.jms.2007.03.001
16. *Cheung A.C., Gordon R.M., Merer A.J.* // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 87. № 1. P. 289. https://doi.org/10.1016/0022-2852(81)90096-5
17. *Smirnov Y.M.* // High Temp. 2001. V. 39. № 3. P. 342. https://doi.org/10.1023/A:1017538004490
18. *Smirnov Y.M.* // J. Appl. Spectrosc. 2009. V. 76. № 5. P. 611. https://doi.org/10.1007/s10812-009-9262-3
19. *Yu J., Martin B. R., Clearfield A., Luo Z., Sun L.* // Nanoscale. 2015. V. 7. № 21. P. 9448. https://doi.org/10.1039/C5NR01077B
20. *Feng X., Li X., Luo H., Su B., Ma J.* // J. Solid State Chem. 2022. V. 307. P. 122827. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122827

On the Dynamics of Development and the Results of the Action of Electric Discharge in the Aquatic Environment

A. V. Khlyustova[1, *], N. A. Sirotkin[1], A. V. Agafonov[1], M. A. Stepovich[2], M. N. Shipko[3]

[1]G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Academicheskaja st., 1, Ivanovo, 153045 Russia

[2]Tsiolkovsky Kaluga State University, Stepan Razin st., 26, Kaluga, 248023 Russia

[3]Lenin Ivanovo State Power Engineering University, Rabfakovskaya st., 34, Ivanovo, 153003 Russia

**e-mail: avlada5577@gmail.com*

The properties of the synthesized nanostructured materials are determined by the methods of their preparation. The combination of electric discharges with liquid is one of the new tools for the synthesis of pure structures but the conditions for obtaining structures play an important role as in the case of traditional synthesis methods. In this work, the electrical and emission characteristics of a low-temperature direct current plasma in contact with water at currents of 0.25 and 0.80 A are studied. The values of the power (energy) of single discharges are calculated. It has been established that this type of discharge burns in a pulsed mode. The value of the discharge current affects the frequency of occurrence of discharges and the energy of an single discharge. It is shown that low-temperature underwater plasma is an effective tool for the synthesis of nanocomposites based on metal oxides, the precursors of which are metal electrodes. The emission spectroscopy method was used to study the emission spectra of underwater plasma. The sputtering of electrodes during plasma combustion, has been established. X-ray phase analysis showed that the phase composition of the obtained products is determined by the strength of the plasma current. The formation of oxides and hydroxides of Ni and Cr with different valencies of metal ions was found.

Keywords: underwater plasma, pulsed mode, energy per discharge, frequency of pulses, emission spectra, X-ray diffraction, nanostructures, layered double hydroxide.

УДК 533.924

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ НИЗКОЙ ЭНЕРГИИ С МЕТИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ С УЛЬТРАНИЗКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

© 2023 г. А. А. Соловых[a], А. А. Сычева[b, *], Е. Н. Воронина[a, b]

[a] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, 119991 Россия*

[b] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Москва, 119991 Россия*

******e-mail: sycheva.phys@gmail.com*

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.
После доработки 25.07.2022 г.
Принята к публикации 25.07.2022 г.

В настоящей работе с помощью компьютерного моделирования исследована возможность функционализации поверхности материалов с ультранизкой диэлектрической проницаемостью под действием атомов инертных газов низкой энергии. Моделирование проводили квантовомеханическим методом теории функционала плотности с использованием алгоритмов молекулярной динамики в программном пакете VASP. Детальный анализ рассчитанных траекторий позволил выявить условия, при которых воздействие налетающих атомов He, Ne, Ar, Xe с энергией до 30 эВ может приводить к удалению поверхностных метильных групп, обеспечивающих гидрофобные свойства поверхности таких диэлектриков. На основании полученных данных сделана оценка пороговой энергии (минимальной энергии атомов, при которой возможно образование CH_3-радикала), и исследованы особенности механизма такого процесса при воздействии легких и тяжелых атомов. Показано, что в рассматриваемом диапазоне энергий взаимодействие Ne, Ar и Xe с метильными группами имеет преимущественно столкновительный характер, поэтому с ростом массы налетающей частицы пороговая энергия возрастает. В противоположность этому, воздействие атома He способно вызывать возмущение пространственного распределения электронной плотности вблизи метильной группы, которое инициирует интенсивные колебания атомов и в итоге приводит к отрыву метильной группы.

Ключевые слова: материалы с ультранизкой диэлектрической проницаемостью, функционализация поверхности, компьютерное моделирование, метильные группы.

DOI: 10.31857/S1028096023020127, **EDN:** DSWOES

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из приоритетных направлений современной микро- и наноэлектроники является повышение производительности сверхбольших интегральных схем, которое осуществляют путем увеличения плотности компоновки и уменьшения характерных размеров входящих в их состав транзисторов. При реализации данной задачи для изоляции медных проводников, соединяющих элементы сверхбольших интегральных схем было предложено использовать нанопористые органосиликатные материалы с ультранизкой диэлектрической проницаемостью – так называемые *low-K*-материалы [1, 2].

Применяемые в производстве *low-K*-пленки представляют собой пористую структуру на основе аморфной SiO_x матрицы, вся поверхность которой покрыта гидрофобными CH_3-группами. Предотвращение диффузии атомов Cu вглубь диэлектрика осуществляют нанесением на поверхность диэлектрика ультратонких (~2–5 нм) барьерных слоев из тугоплавких материалов (Ti/TiN, Ta/TaN) [1, 3, 4]. Однако гидрофобные свойства поверхности *low-K*-материала существенно затрудняют адсорбцию на ней напыляемых атомов металла, что препятствует получению плотного тонкого покрытия. Для усиления адгезии атомов металла с диэлектриком необходимо провести предварительную обработку *low-K*-пленки с целью удаления поверхностных CH_3-групп, т.е. функционализацию ее поверхности.

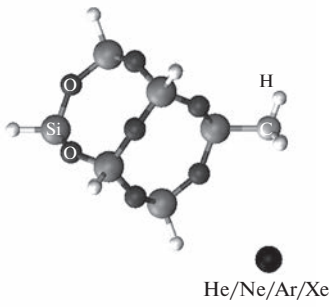

Рис. 1. Вид сбоку на молекулу ПОСС.

Для определения оптимального режима проведения поверхностной функционализации материала с использованием низкотемпературной плазмы необходимо проанализировать механизмы ее воздействия на *low-K*-диэлектрик. Как известно, совместное воздействие активных радикалов и вакуумного ультрафиолетового излучения плазмы приводит к изменениям в химическом составе материала не только на его поверхности, но и в более глубоких слоях, что является причиной нежелательных изменений в структуре *low-K*-диэлектрика [2, 5, 6]. Под действием ионов низкой энергии (менее 30 эВ) происходит модификация только верхнего слоя материала [7], что указывает на возможность их использования для удаления метильных групп из тонкого приповерхностного слоя *low-K*-пленок. В работах [8, 9] методом теории функционала плотности [10] возможность данного процесса модификации была исследована на примере атомов и ионов Ar. Было показано, что воздействие атомов и ионов Ar с энергией до 20 эВ на поверхность *low-K*-диэлектрика может приводить к разрыву Si–C связи и последующему удалению метильных групп. Следует отметить, что наличие положительного заряда у налетающих ионов снижает пороговую энергию E_{th}, т.е. минимальную начальную энергию налетающей частицы, при которой после попадания частицы на обрабатываемую поверхность можно наблюдать вылет CH_3-радикала.

В настоящей работе с использованием метода теории функционала плотности проведено исследование воздействия атомов He, Ne, Ar, Xe низких энергий (до 30 эВ) на поверхность *low-K*-материала с целью определить различия в механизмах взаимодействия легких и тяжелых частиц с CH_3-группами и провести оценку пороговой энергии их удаления.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Исследование механизмов удаления метильных групп с поверхности *low-K*-материалов атомами инертных газов низких энергий (до 30 эВ) осуществляли методом теории функционала плотности с использованием пакета VASP [11, 12], установленного на суперкомпьютере МГУ “Ломоносов 2” [13]. При расчетах применяли обменно-корреляционный функционал Пердью–Бурке–Эрнцерхофа в рамках обобщенного градиентного приближения [14]. Динамические расчеты эволюции системы методом теории функционала плотности выполняли с использованием алгоритмов молекулярной динамики.

С целью снижения вычислительных затрат в качестве модели *low-K*-диэлектрика была выбрана молекула ПОСС (полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны) с присоединенной к ней метильной группой; такую систему можно описать химической формулой $Si_8O_{12}H_7–CH_3$ (рис. 1). Следует отметить, что подобные упрощенные молекулярные модели, содержащие характерные для *low-K*-диэлектриков связи Si–O и Si–C, активно применяют для изучения реакций на поверхности этих материалов [15–17].

В динамических расчетах варьируемыми параметрами являлись начальная энергия налетающих частиц E_0 = 5–30 эВ и углы между направлением начальной скорости налетающей частицы и линией связи Si–C, а также различные прицельные расстояния до атома C. Нижняя граница диапазона энергий была определена на основании предварительного статического расчета энергии связи Si–C в молекуле ПОСС, полученное значение – 4.4 эВ – хорошо согласуется с существующими экспериментальными данными [18]. Временно́й шаг варьировали от 0.01 до 0.10 фс в зависимости от типа налетающей частицы при длительности пролета частицы 0.5–1.0 пс. Для визуализации и анализа расчетных данных использовали пакет VMD [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано [9], что под воздействием атомов Ar низкой энергии с поверхности материала может происходить вылет CH_3-радикала. Однако исходная энергия налетающей частицы должна превышать пороговое значение E_{th}, которое оказалось минимальным (~11 эВ) при подлете атома Ar непосредственно к атому C под углом 90° к связи Si–C (рис. 1). По этой причине в настоящей работе представлены результаты моделирования воздействия He, Ne, Ar и Xe на молекулу ПОСС при аналогичных условиях. С целью определения величины E_{th} для рассматриваемых атомов в указанном диапазоне начальных энергий E_0 (5–30 эВ) была проведена серия расчетов с шагом 2 эВ; всего было получено более 100 траекторий.

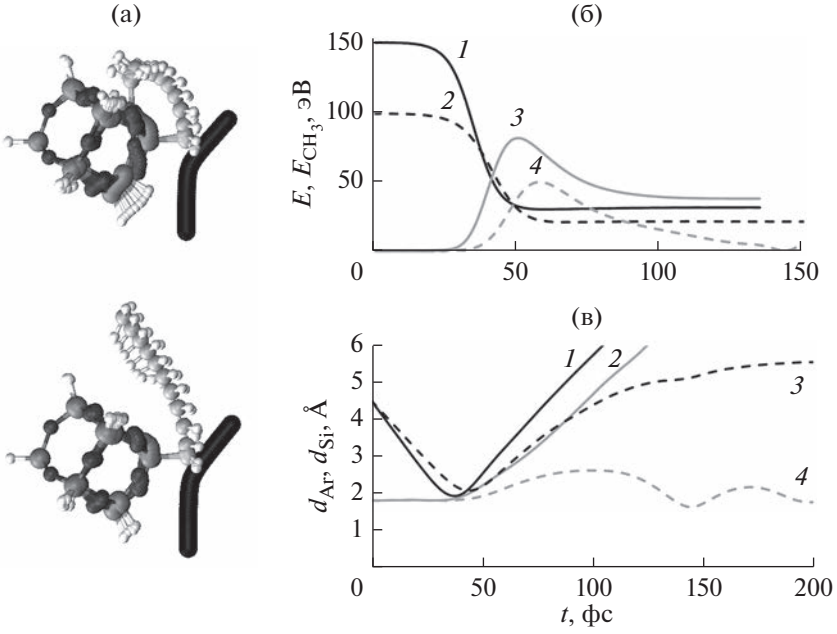

Рис. 2. а – Последовательные изменения положений атомов молекулы ПОСС и налетающего атома Ar с исходной энергией E_0 = 10 эВ (сверху), 15 эВ (снизу), отмеченные каждые 10 фс в течение первых 150 фс моделирования; б – временны́е зависимости кинетической энергии E атома Ar (черные кривые) и E_{CH_3} CH_3-группы (серые кривые) для случаев: E_0 = 10 эВ (кривые *2*, *4*), 15 эВ (кривые *1*, *3*); в – временны́е зависимости расстояний d_{Ar} (черные кривые) и d_{Si} (серые кривые) для случаев: E_0 = 10 эВ (кривые *3*, *4*), 15 эВ (кривые *1*, *2*).

Воздействие атомов Ar на метильную группу

На рис. 2а изображен процесс взаимодействия атома Ar с молекулой ПОСС при воздействии налетающей частицы с энергией E_0 ниже и выше порогового значения – 10 и 15 эВ соответственно. Характерные временны́е зависимости кинетической энергии атома Ar E и CH_3-группы E_{CH_3} представлены на рис. 2б; величина E_{CH_3} соответствует энергии поступательного движения центра масс метильной группы. Как видно из представленных данных, взаимодействие атома Ar с молекулой ПОСС приводит к снижению его кинетической энергии на ~75–80% по сравнению с исходным значением E_0 (рис. 2б, кривые *1*, *2*). Налетающая частица отклоняется от первоначальной траектории на угол θ ~ 35°, величина которого незначительно увеличивается с ростом E_0.

Анализ зависимостей E_{CH_3} от времени, представленных на рис. 2б (кривые *3*, *4*), показал, что в результате воздействия атома Ar ~ 50–55% его исходной энергии E_0 передается метильной группе, которая далее расходуется на разрыв Si–C связи. Поведение кривой *3* показывает, что в случае E_0 = 15 эВ > E_{th} после достижения максимума E_{peak} энергия E_{CH3} снижается на величину, примерно соответствующую энергии Si–C связи, что сопровождается вылетом CH_3-радикала, траектория которого отклоняется в сторону от направления вектора исходной скорости налетающего атома под воздействием притяжения со стороны атома Si с разорванной связью (рис. 2а). В случае E_0 = 10 эВ < E_{th} энергии, переданной метильной группе, недостаточно для разрыва Si–C связи, что приводит прекращению поступательного движения CH_3-фрагмента (рис. 2б, кривая *4*).

Дополнительный анализ механизмов рассматриваемого процесса можно провести на основе временны́х зависимостей расстояний между парами атомов Ar–C (d_{Ar}) и Si–C (d_{Si}), которые приведены на рис. 2в при E_0 = 10, 15 эВ. Хорошо видно, что налетающая частица быстро (в течение первых ~40–50 фс) приближается к атому C на минимальное расстояние d_{min} ~ 2.0–2.1 Å, а сразу после удара начинает удаляться от CH_3-группы (кривые *1* и *2*). В результате удара расстояние d_{Si} между атомами Si и C возрастает, и в случае E_0 = = 15 эВ (кривая *3*) происходит разрыв Si–C связи и отрыв метильной группы, а при E_0 = 10 эВ (кривая *4*) колебания d_{Si} постепенно затухают.

Анализ изменений в электронном строении системы до взаимодействия и после вылета CH_3-радикала, проведенный в [9], позволил сделать вывод, что в результате отрыва метильной группы спиновая электронная плотность оказывается локализованной вблизи CH_3-радикала и атома Si с разорванной связью, частичный заряд которого снижается с +1.77*e* до +1.35*e* (где *e* – заряд электрона). Расчет длин связей и валентных

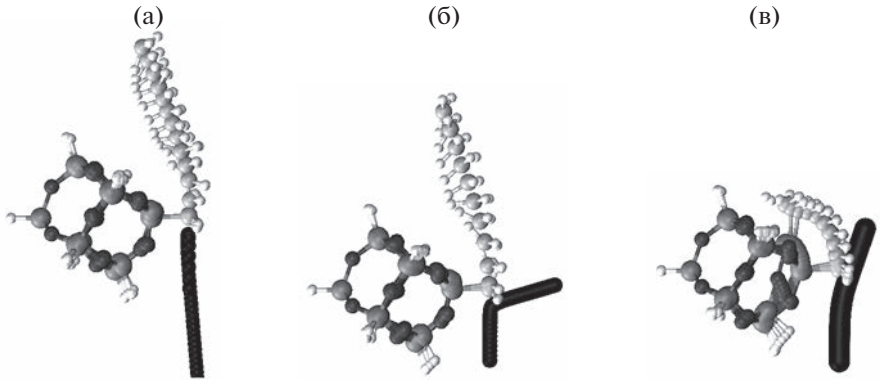

Рис. 3. Последовательные изменения положений атомов молекулы ПОСС и налетающего атома He (а), Ne (б) и Xe (в) с исходной энергией E_0 = 15 эВ, отмеченные каждые 10 фс в течение первых 150 фс моделирования.

углов показал, что взаимное расположение атомов молекулы ПОСС после воздействия практически не изменилось. Таким образом, процесс удаления метильных групп с поверхности материала под воздействием атомов Ar низкой энергии имеет преимущественно столкновительный характер и не сопровождается возмущениями электронной плотности в рассматриваемой системе, в этом случае структурные изменения в молекуле ПОСС оказываются незначительными.

Сравнение механизмов воздействия атомов He, Ne, Ar и Xe на метильную группу

Для изучения влияния массы m налетающей частицы и ее зарядового числа Z (а, следовательно, и размера) на механизмы удаления метильных групп с поверхности *low-K*-диэлектрика было проведено сравнение результатов моделирования воздействия атомов He, Ne и Xe на молекулу ПОСС с данными для атомов Ar, представленными в предыдущем разделе.

Последовательные изменения положений атомов в молекуле ПОСС и налетающих частиц при воздействии атомами He, Ne и Xe с E_0 = 15 эВ приведены на рис. 3. В табл. 1 указаны некоторые важные параметры, характеризующие особенности изучаемого процесса для рассматриваемых атомов инертных газов: пороговая энергия E_{th} отрыва метильной группы; доля энергии, потерянной налетающим атомов при взаимодействии, E_{dep}/E_0; доля энергии, передаваемой CH_3-группе, E_{peak}/E_0; угол рассеяния θ, т.е. угол отклонения движения налетающей частицы после удара по отношению к начальной траектории, и др. Важно отметить, что данные, представленные в табл. 1, были получены на основании расчетов во всем рассматриваемом диапазоне энергий E_0 = 5–30 эВ.

Сопоставление данных табл. 1 с рис. 2а и 3 позволяет оценить влияние массы атома на процесс его взаимодействия с молекулой ПОСС. Хорошо видно, что с увеличением массы налетающего атома m уменьшается угол рассеяния и возрастает количество атомов молекулы ПОСС, вовлеченных во взаимодействие. Легкий атом He после воздействия на метильную группу меняет направление своего движения на ~180°, почти не вызывая смещения атомов молекулы ПОСС. В случае атомов Ne и Ar величина θ составляет ~50° и 35°, соответственно, а возникающие в материале деформации более существенны, чем в случае атомов He. Воздействие наиболее тяжелого атома Xe сопровождается минимальным отклонением налетающего атома от первоначальной траектории (θ ~ 15°), в этом случае в молекуле ПОСС происходят наиболее заметные смещения атомов. Однако зависимость других величин, приведенных в табл. 1, от массы m является немонотонной: например, наиболее низкое значение пороговой энергии E_{th} (~7.5 эВ) было получено для атома Ne,

Таблица 1. Параметры процесса взаимодействия налетающих атомов He, Ne, Ar и Xe с начальными энергиями E_0 = 5–30 эВ с молекулой ПОСС

	m, а.е.м.	Z	m/m_C	E_{th}, эВ	E_{dep}/E_0, %	E_{peak}/E_0, %	θ, град
He	4.0	2	0.3	11	70–75	50–55	~180
Ne	20.2	10	1.7	7	85–90	70–75	50–55
Ar	39.9	18	3.3	11	75–80	50–55	35–40
Xe	131.3	54	10.9	25	50–55	20–25	10–15

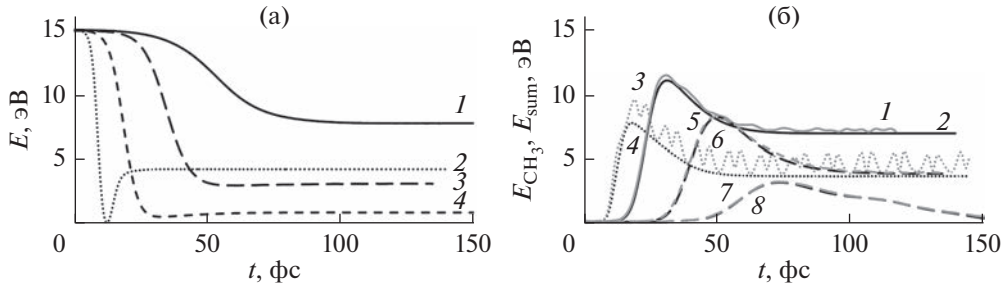

Рис. 4. а – Временны́е зависимости кинетической энергии E атомов Xe (*1*), He (*2*), Ar (*3*) и Ne (*4*) с исходной энергией $E_0 = 15$ эВ; б – временны́е зависимости кинетической энергии E_{CH_3} CH_3-группы (черные кривые) и суммарной энергии атомов C и H, образующих метильную группу, E_{sumCH_3} (серые кривые) для случаев воздействия атомов Ne (*1*, *2*), He (*3*, *4*), Ar (*5*, *6*) и Xe (*7*, *8*) с исходной энергией $E_0 = 15$ эВ.

масса которого наиболее близка к массе атома C ($m/m_C = 1.7$), в то время как для легкого He она составила ~11 эВ, а для самого тяжелого Xe – около 25 эВ.

Для более детального анализа механизмов исследуемого процесса были построены временны́е зависимости кинетической энергии атомов He, Ne, Ar и Xe для $E_0 = 15$ эВ (рис. 4а). Хорошо видно сходство зависимостей для атомов Ne, Ar и Xe (кривые *1*, *3* и *4* соответственно), масса которых превышает массу атома C ($m/m_C > 1$). Следует отметить, что время взаимодействия, при котором происходит передача энергии от налетающей частицы к молекуле, для Xe (кривая *4*) существенно больше по сравнению с Ne и Ar, а доля потерянной при этом энергии E_{dep}/E_0 заметно ниже – 50% (табл. 1). Из рассматриваемых атомов быстрее всего взаимодействие происходит в случае атомов Ne (кривая *1*), для которых величина E_{dep}/E_0 максимальна и составляет ~85%. Таким образом, при воздействии атомов Ne, Ar, Xe с ростом массы налетающей частицы наблюдается увеличение времени ее взаимодействия с атомами материала и снижение доли энергии, передаваемой при ударе.

Зависимость кинетической энергии E атома He от времени (рис. 4а, кривая *2*) наглядно демонстрирует особенности взаимодействия более легкого атома ($m/m_C = 0.3$) с метильной группой. Хорошо видно, что в течение первых 10–15 фс происходит резкое снижение E до нуля, а затем ее более медленный рост до некоторого фиксированного значения. Из сопоставления этой зависимости с рис. 3а и табл. 1 становится очевидно, что при столкновении с более тяжелым атомом C налетающий атом He останавливается, а затем начинает двигаться практически в противоположном направлении ($\theta \approx 180°$), передав метильной группе значительную часть своей начальной энергии ($E_{dep}/E_0 \sim 75\%$).

Различия в механизмах воздействия атомов инертных газов еще более наглядно проявляются при рассмотрении представленных на рис. 4б временны́х зависимостей энергии поступательного движения метильной группы E_{CH_3}, а также суммарной кинетической энергии E_{sum} атомов C и H, образующих метильную группу (черные и серые линии соответственно). Кривые E_{CH_3} для разных налетающих атомов имеют одинаковый вид: быстрый рост энергии E_{CH_3} до максимального значения E_{pike} и последующее медленное снижение до некоторой фиксированной величины, которая примерно равна разности E_{peak} и энергии Si–C связи. Однако, в зависимости от массы налетающего атома, отношение E_{peak}/E_0 существенно различается (табл. 1): для атома Xe оно равно 20% ($E_{peak} \sim 3$ эВ, кривая *8*); для Ar – ~55% (кривая *6*); для атома Ne (кривая *2*), для которого было получено наиболее низкое значение пороговой энергии $E_{th} = 7$ эВ, E_{peak}/E_0 максимально (~73%) (табл. 1, рис. 4б). Как видно из рис. 4б, кривые, соответствующие энергии поступательного движения метильной группы E_{CH_3} и суммарной кинетической энергии E_{sum} входящих в нее атомов C и H, практически совпадают при воздействии тяжелых атомов (для Ne различия более заметны, но не превышают 5% от E_{CH_3}).

Воздействие атома He на метильную группу существенно отличается от остальных рассматриваемых случаев. На рис. 4б кривая *3* для E_{sum} с ярко выраженными осцилляциями лежит заметно выше кривой *4* для E_{CH_3}. Подобное поведение E_{sum} указывает на то, что воздействие налетающего атома He вызывает возбуждение его внутренних степеней свободы, которое проявляется в интенсивных колебаниях C–H связей, а также вращении образующегося CH_3-радикала. Важно, что при воздействии атомов Ar и Xe с $E_0 = 15$ эВ колебательно-вращательное движение атомов в CH_3-группе практически отсутствует.

Следует также отметить, что в результате воздействия наиболее тяжелого атома Xe ($m/m_C = 10.9$), происходит значительное смещение бли-

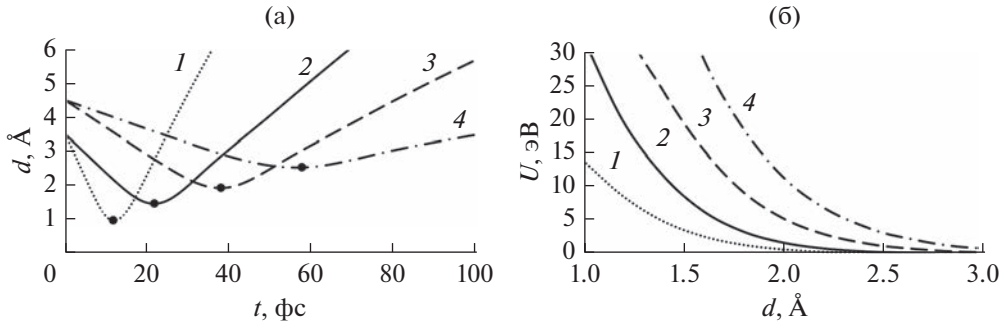

Рис. 5. а – временны́е зависимости расстояния d между атомом He (*1*), Ne (*2*), Ar (*3*) и Xe (*4*) с исходной энергией E_0 = = 15 эВ и атомом C молекулы ПОСС; б – потенциальная энергия взаимодействия атома He (*1*), Ne (*2*), Ar (*3*) и Xe (*4*) с CH_3-группой.

жайшего к метильной группе атома Si (рис. 3в), что вызывает заметную деформацию молекулы ПОСС. Поскольку при ударе атом Xe теряет ~50% своей исходной энергии E_0 = 15 эВ, энергия поступательного движения метильной группы составляет не более 20% от E_0, а колебательно-вращательное движение практически отсутствует, то атом Xe передает молекуле ПОСС довольно большую (~30%) долю своей энергии. С ростом начальной энергии E_0 указанные соотношения могут несколько измениться (в первую очередь за счет возбуждения внутренних степеней свободы метильной группы), но степень повреждения SiO_x структуры молекулы ПОСС возрастает.

Таким образом, на основании выполненного анализа можно сделать вывод, что механизм взаимодействия атомов тяжелых Ne, Ar и Xe с метильной группой имеет в основном столкновительный характер и многие из рассмотренных выше особенностей механизма можно объяснить в рамках столкновительных моделей, в которых основным параметром является отношение масс налетающей частицы и мишени [20]. Увеличение массы налетающей частицы приводит к возрастанию величины E_{th}, так как доля энергии, передаваемой воздействующим атомом CH_3-группе, снижается, а потери энергии, вызванные связанные с взаимодействием налетающей частицы с молекулой ПОСС, возрастают. Однако при воздействии атома He, несмотря на его малую массу, пороговая энергия отрыва метильной группы является относительно небольшой ($E_{th} \approx 11$ эВ) и наблюдаются интенсивные колебания C–H связей, что свидетельствует об ином, нестолкновительном механизме взаимодействия.

Сделанный предварительный вывод подтверждается полученными зависимостями расстояний между налетающими атомами He/Ne/Ar/Xe и атомом C, а также рассчитанными потенциалами взаимодействия этих атомов с метильной группой (рис. 5). Хорошо видно, что минимальное расстояние d_{min}, на которое сближаются атомы (отмечено точками на рис. 5а), возрастает с увеличением массы и зарядового числа Z воздействующего атома: при E_0 = 15 эВ для атома He оно составило 1.0 Å, для Ne – 1.5 Å, а для Xe – 2.5 Å. Этот результат хорошо согласуется с данными рис. 5б: все рассчитанные потенциалы взаимодействия атомов инертных газов в рассматриваемом диапазоне расстояний являются преимущественно отталкивающими, причем с ростом Z интенсивность отталкивания возрастает. Благодаря этому легкий и быстро движущийся атом He с малым Z = 2 способен приблизиться к атому C на расстояние ~1 Å, что сопоставимо с длиной C–H связи в метильной группе (1.1 Å). По этой причине воздействие атома He способно вызывать возмущение электронной плотности вблизи метильной группы, которое инициирует возбуждение ее внутренних степеней свободы. И наоборот, для более тяжелого и медленного атома Xe с Z = 54 интенсивность отталкивания значительно выше, поэтому при его приближении более легкая метильная группа успевает отклониться от своего начального положения. В результате рассчитанное значение d_{min} оказалось довольно большим – ~2.5 Å, что объясняет практически полное отсутствие колебательно-вращательного возбуждения CH_3-группы при воздействии атома Xe. Также очевидно, что увеличение d_{min} для более тяжелых атомов за счет отталкивания является дополнительным фактором, вызывающим возрастание пороговой энергии E_{th}.

При увеличении начальной энергии E_0 до 30 эВ параметры, характеризующие взаимодействие налетающих атомов с метильной группой, не выходят за диапазоны значений, указанных в табл. 1, поэтому основные особенности механизмов этого взаимодействия сохраняются. В то же время следует отметить, что с ростом E_0 увеличивается энергия, которая передается метильной группе и расходуется как на ее поступательное движение, так и колебательно-вращательное, что свидетель-

ствует о возрастании роли процессов, связанных с возмущением электронной плотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей работы методом теории функционала плотности было проведено моделирование воздействия атомов He, Ne, Ar и Xe с исходной энергией в диапазоне 5–30 эВ на поверхность *low-K*-материала, в качестве модели которого была выбрана молекула ПОСС с присоединенной к ней CH_3-группой. Полученные результаты продемонстрировали возможность удаления метильных групп с поверхности материала в результате такого воздействия, выявили особенности механизма этого процесса и позволили сделать оценку пороговой энергии E_{th} налетающего атома, необходимой для отрыва метильной группы.

Анализ рассчитанных траекторий показал, что для Ne, Ar и Xe величина пороговой энергии возрастает с увеличением массы налетающей частицы: минимальное значение ~7.5 эВ получено для Ne, для Ar E_{th} несколько выше (~11 эВ), а для Xe превышает 25 эВ. Для рассматриваемого диапазона энергий атомов Ne, Ar и Xe процесс удаления метильных групп с поверхности материала имеет преимущественно столкновительный характер. С ростом массы воздействующего атома доля энергии, передаваемой CH_3-группе, уменьшается и возрастает количество атомов молекулы ПОСС, вовлеченных во взаимодействие. Поэтому применение ионов Ne и Ar представляется более эффективным для удаления метильных групп с поверхности *low-K* диэлектриков по сравнению с более тяжелыми ионами Xe.

Для атома He пороговая энергия отрыва метильной группы составила 11 эВ, но механизм взаимодействия является иным, чем для более тяжелых атомов. Легкий и быстро движущийся атом He с малым зарядовым числом Z способен приблизиться к атому C на расстояние ~1 Å, что сопоставимо с длиной C–H связи в метильной группе (1.1 Å). Поэтому воздействие атома He способно вызывать возмущение пространственного распределения электронной плотности вблизи метильной группы, которое инициирует интенсивные колебания атомов и в итоге приводит к отрыву группы.

Таким образом, было показано, что удаление гидрофобных CH_3-групп в поверхностном слое *low-K*-пленок можно осуществлять воздействием ионов инертных газов низкой энергии. Полученные результаты могут быть использованы для разработки методики предварительной функционализации поверхности *low-K*-диэлектриков с целью последующего создания диффузионных барьеров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящая работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-29-27001 и с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baklanov M.R., Ho P.S., Zschech E.* Advanced Interconnects for ULSI Technology. N.Y.: Wiley & Sons, 2012. 596 p.
2. *Baklanov M.R., de Marneffe J.-F., Shamiryan D., Urbanowicz A.M., Shi H., Rakhimova T.V., Huang H., Ho P.S.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 4. P. 041101. https://www.doi.org/10.1063/1.4765297
3. *Xu H., Hu Zh.-J., Qu X.-P., Wan H., Yan Sh.-S., Li M., Chen Sh.-M., Zhao Yu-H., Zhang J., Baklanov M.R.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 498. P. 143887. https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143887
4. *Lionti K., Volksen W., Magbitang T., Darnon M., Dubois G.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2014. V. 4. № 1. P. N3071. https://www.doi.org/10.1149/2.0081501jss
5. *Prager L., Marsik P., Wennrich L., Baklanov M.R., Naumov, Pistol S.L., Schneider D., Gerlach J.W., Verdonck P., Buchmeiser M.R.* // Microelectronic Eng. 2008. V. 85. № 10. P. 2094. https://www.doi.org/10.1016/j.mee.2008.04.039
6. *Lee J., Graves D.B.* // J. Phys. D Appl. Phys. 2010. V. 43. № 42. P. 425201. https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/43/42/425201
7. *Sycheva A.A., Voronina E.N., Rakhimova T.V., Novikov L.S., Rakhimov A.T.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2020. V. 38. № 5. P. 053004. https://www.doi.org/10.1116/6.0000389
8. *Palov A.P., Proshina O.V., Rakhimova T.V., Rakhimov A.T., Voronina E.N.* // Plasma Process. Polym. 2021. V. 18. P. 2100007. https://www.doi.org/10.1002/ppap.202100007
9. *Соловых А.А., Сычева А.А., Воронина Е.Н.* // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 7. С. 16. https://www.doi.org/10.21883/PJTF.2022.07.52286.19085
10. *Кон В.* // УФН. 2002. Т. 172. № 3. С. 336. https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0172.200203e.0336
11. *Kresse G., Joubert D.* // Phys. Rev. 1999. V. 59. № 3. P. 1758. https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758
12. *Blöchl P.E.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 24. P. 17953. https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953
13. *Voevodin V.V., Antonov A.S., Nikitenko D.A., Shvets P.A., Sobolev S.I., Sidorov I.Yu., Stefanov K.S., Voevodin V.V., Zhumatiy S.A.* // Supercomput. Frontiers Innovations. 2019. V. 6. № 2. P. 4. https://www.doi.org/10.14529/jsfi190201
14. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865. https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865

15. *Chaudhari M., Du J.* // J. Vac. Sci. & Technol. A. 2011. V. 29. № 3. P. 031303. https://www.doi.org/10.1116/1.3568963
16. *Rimsza J.M., Kelber J.A., Du J.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. № 33. P. 335204. https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/47/33/335204
17. *Kazi H., Rimsza J., Du J.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2014. V. 32. № 5. P. 051301. https://www.doi.org/10.1116/1.4890119
18. *De Darwent B.* Bond Dissociation Energies in Simple Molecules. Washington: Nat. Bur. Stand, 1970. 60 p.
19. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // J. Molec. Graphics. 1996. V. 14. № 1. P. 33. https://www.doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5
20. *Behrisch R., Eckstein W.* Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies. Berlin: Springer-Verlag, 2007. 200 p.

Peculiarities of Interaction of Low-Energy Noble Gas Atoms with Methyl Groups on the *Low-K*-Surface

A. A. Solovykh[1], A. A. Sycheva[2, *], E. N. Voronina[1, 2]

[1]*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

[2]*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: sycheva.phys@gmail.com*

In the current work the computer simulations were performed to study the possibility of surface functionalization of *low-K* materials that are used as interlayer insulators within ultralarge integration devices with low-energy (up to 30 eV) noble gas atoms. The simulations were carried out using the *ab initio* density functional theory method assisted with molecular dynamics algorithms implemented in VASP package. The detailed trajectory analysis revealed the conditions under which the irradiation of incident He, Ne, Ar, Xe atoms with the energy up to 30 eV may result in the illumination of near-surface methyl groups responsible for hydrophobic properties of dielectric surface. Based on the data obtained the threshold energy (the minimum atom energy for CH_3-radical formation) was evaluated, and the mechanism peculiarities of such a process under light and heavy atom irradiation were studied. It was shown that in the energy range under consideration the interaction Ne, Ar, and Xe with methyl groups has mainly collisional mechanism, therefore with increase in mass of the incident particle the threshold energy increases. He atom irradiation, on the contrary, is capable to induce the perturbations of the electronic density around the methyl group that stimulate fast atom vibrations and result in CH_3-detachment.

Keywords: *low-K*-dielectrics, surface functionalization, computer simulation, methyl groups.

УДК 538.911:538.915:519.6

О РАВНОВЕСНЫХ КОНФИГУРАЦИЯХ ЗАРЯЖЕННЫХ ИОНОВ В ПЛАНАРНЫХ СИСТЕМАХ С КРУГОВОЙ СИММЕТРИЕЙ

© 2023 г. Э. Г. Никонов[a, b, *], Р. Г. Назмитдинов[a, b], П. И. Глуховцев[a, b]

[a]*Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия*

[b]*Университет "Дубна", Дубна, 141980 Россия*

**e-mail: e.nikonov@jinr.ru*

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.
После доработки 15.07.2022 г.
Принята к публикации 15.07.2022 г.

Проблема нахождения равновесных конфигураций одноименно заряженных частиц (ионов), индуцированных внешними электростатическими полями в планарных системах, представляет огромный интерес как для фундаментальных, так и прикладных исследований. В настоящей работе представлены результаты численного анализа равновесных конфигураций отрицательно заряженных частиц (электронов), запертых в круговой области бесконечным внешним потенциалом на ее границе. Для поиска устойчивых конфигураций с минимальной энергией разработан гибридный вычислительный алгоритм. Основой алгоритма являются интерполяционные формулы, выведенные на основе анализа равновесных конфигураций, полученных с помощью вариационного принципа минимума энергии для произвольного, но конечного числа частиц в циркулярной модели. Решения нелинейных уравнений данной модели позволяют предсказывать формирование структуры в виде колец (оболочек), заполненных электронами, число которых уменьшается при переходе от внешнего кольца к внутренним. Число колец зависит от полного числа заряженных частиц. Полученные интерполяционные формулы распределения полного числа электронов по кольцам используют в качестве начальных конфигураций для метода молекулярной динамики. Наши результаты демонстрируют значительную эффективность использования метода классической молекулярной динамики при использовании интерполяционных формул по сравнению с алгоритмами, основанными на методах Монте-Карло и глобальной оптимизации. Предложенный метод позволяет повысить на несколько порядков скорость достижения устойчивой конфигурации с минимальной энергией для произвольно выбранного числа частиц в рассматриваемой системе по сравнению с классическим методом молекулярной динамики.

Ключевые слова: атом Томсона, кристалл Вигнера, молекулярная динамика, поверхности.

DOI: 10.31857/S1028096023020085, **EDN:** DSMMLT

ВВЕДЕНИЕ

Проблема оптимальной конфигурации конечного числа частиц на плоскости является одной из трудных задач как физики, так и математики на протяжении многих столетий. Еще в 1611 г. Кеплер задавал вопрос почему снежинка обладает совершенной гексагональной симетрией [1]. В настоящее время возросший интерес к задаче об оптимальной конфигурации обусловлен также и развитием нанотехнологий, позволяющих формировать системы одноименно заряженных частиц, запертых внешними потенциалами с высокой симметрией. Например, данная проблема возникает при анализе поведения квантовых вихрей в Бозе конденсате [2]; электронов в квантовых точках [3]; самоорганизации коллоидных частиц на границе раздела двух различных жидкостей [4, 5].

Недавно было показано, что идеальная гексагональная структура образуется на поверхности масла при воздействии электрического поля, индуцируемого игольчатым электродом [6]. Электрод располагали над поверхностью тонкого слоя масла, разлитого на заземленном контейнере. Под воздействием электрического поля на поверхности масла возникали ионы, которым требовалось некоторое время для нейтрализации вследствие плохой проводимости органического масла. Эти ионы и формировали гексагональную структуру. Данный простейший эксперимент открывает возможность безконтактного формирования гексагональных структур на соответствующей поверхности.

Отметим однако, что эксперимент с заряженными шариками милиметрового размера, расположенными на нижней поверхности плоского

конденсатора [7], показал формирование конфигураций в виде колец. В связи с этим уместно вспомнить модель атома, предложенную Томсоном [8]. Согласно этой модели, положительный заряд атома распределен по его объему равномерно, а корпускулы (электроны) расположены внутри него. Модель Томсона предсказывала формирование устойчивой конфигурации электронов в виде колец (если электроны ограничены движением только в одной плоскости), или концентрических сфер (при свободном движении во всех направлениях) только при определенном числе корпускул в каждом кольце или сфере. На основе развитого подхода удалось рассчитать равновесные конфигурации электронов в экваториальной плоскости для небольшого числа электронов $N < 10$. Характерной чертой модели Томсона является доминирование энергии кулоновского взаимодействия над кинетической энергией движения электронов. Много позднее [9–11], результаты расчетов с помощью методов Монте-Карло равновесных конфигураций латеральных квантовых точек (где в качестве эффективного потенциала удержания электронов рассмотрен потенциал гармонического осциллятора) полностью совпали с предсказаниями, полученными с помощью модели Томсона для числа электронов $N < 50$. Несмотря на расхождение результатов двух вышеупомянутых подходов для $N < 100$, формирование устойчивых электронных конфигураций в виде последовательности кольцеобразных оболочек с определенным числом электронов было также получено с использованием методов Монте-Карло [9–11].

Таким образом, два экспериментальных наблюдения формирования оптимальной планарной конфигурации одноименно заряженных частиц в ограниченном потенциале находятся в явном противоречии. Кроме того, необходимо отметить работу [12], в которой было показано, что наилучшей конфигурации упаковки бесконечного числа электронов на двумерной поверхности отвечает гексагональная решетка, которая является двумерной версией кристалла Вигнера. Напомним, что Вигнер показал, что при доминировании потенциальной (кулоновской) энергии газ электронов образует трехмерную кристаллическую решетку [13], так называемый кристалл Вигнера.

В работах [14, 15] был развит теоретический подход, который позволил разрешить возникшую проблему о самоорганизации заряженных частиц либо в виде колец (оболочек), либо в узлах гексагональной структуры в планарной системе. В этих работах было показано, что при числе электронов $N > 180$, запертых в циллиндрическом потенциале (с бесконечными стенками) или в двумерном гармоническом потенциале, происходит формирование центрированной гексагональной решетки, отвечающей диэдральной группе симметрии. Данная симметрия является группой симметрии правильного n-угольника, которая включает как n поворотов, так и n отражений. Каждое кольцо (оболочка) содержит частицы, локализованные в вершинах соответствующих шестиугольников (их число определятся номером оболочки), которые ограничены: окружностью, вписанной в данный шестиугольник и окружностью, описывающей данный шестиугольник. При заполнении оболочек при заданном общем числе частиц системы от ее центра к ее краю происходит постепенное разрушение гексагональной структуры, а пограничные кольца обладают только осевой симметрией запирающего потенциала. Основой предложенной модели являются полученные из вариационного принципа нелинейные уравнения, решение которых позволяет определить равновесную конфигурацию одноименно заряженных частиц. Как показали предварительные исследования, полученные равновесные конфигурации находятся вблизи истинного минимума системы.

В настоящей работе представлен новый подход для численно-аналитического анализа равновесных конфигураций отрицательно заряженных частиц (допустим, электронов), запертых в круговой области бесконечным внешним потенциалом на границе. С использованием модели устойчивых конфигураций, учитывающей взаимодействие между оболочками заряженных частиц [14, 15] получены функциональные зависимости полного числа частиц системы от количества колец и энергии равновесной конфигурации от полного числа частиц. Данные зависимости позволяют значительно упростить поиск абсолютного минимума системы для заданного полного числа одноименно заряженных частиц.

ФИЗИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ЭВОЛЮЦИЯ ПОДХОДОВ К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМЫ

С развитием нанотехнологий возникла потребность в создании новой элементной базы для наноэлектроники. Одним из продуктов такого развития являются планарные квантовые точки, созданные в результате комбинации различных полупродников. Наличие разных энергетических характеристик полупроводников позволило создать гетероструктуры, в которых электроны оказались технологически заперты в наноразмерной области. В девяностых годах прошлого столетия в связи с развитием такой технологии вновь возник вопрос о локализации электронов в таких системах. В работах [16, 17] было показано, что при сильном кулоновском взаимодействии потенциальная энергия является доминирующей компонентой полной энергии. Это позволяет перейти к классическому пределу описания взаиодействующих электронов в рассматриваемых системах.

Физическая постановка задачи может быть сформулирована следующим образом. Дана система одинаково заряженных частиц, которые расположены в области с циллиндрическим запирающим потенциалом на границе. Конфигурации частиц определяются гамильтонианом, в котором потенциальная энергия межчастичного взаимодействия доминирует над кинетической. Нужно найти устойчивую конфигурацию N частиц с минимальной энергией внутри заданной области.

Необходимость анализа таких систем вызвала развитие численных методов, включающих группу методов частиц (например, метод молекулярной динамики, методы Монте-Карло и т.п.) и методов минимизации функционалов (например, метод сопряженных градиентов, метод наискорейшего спуска и другие). При решении задачи об оптимальной конфигурации запертых электронов численными методами исследователь может встретить ряд серьезных проблем. В частности, данная задача требует больших вычислительных ресурсов в силу ее трудоемкости ввиду наличия огромного числа локальных минимумов у функционала энергии. С другой стороны, результаты численного анализа не позволяют понять фундаментальные принципы формирования устойчивых конфигураций. Попытки развития континуального предела данной задачи с предсказанием общей тенденции формирования равновесной конфигурации не позволяют определить детальную структуру формирования оболочек как функции конечного числа запертых частиц [18–20].

Итак, рассмотрим планарную систеу из N идентичных заряженных частиц с кулоновским взаимодействием в двумерном ограничивающем потенциале радиуса R. Гамильтониан такой системы можно записать следующим образом:

$$H = \sum_{i=1}^{N} V(r_i) + \alpha \sum_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^{N} T_i, \qquad (1)$$

где $r_i = |\mathbf{r}_i|$ – это расстояние до центра области, ограниченной потенциалом, $\alpha = e^2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r$ – величина, характеризующая силу взаимодействия зарядов в среде, T_i – кинетическая энергия частицы. Ограничивающий потенциал $V(r)$ определяется следующим образом:

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < R \\ \infty, & r \geq R. \end{cases} \qquad (2)$$

Для того, чтобы избежать большого числа метастабильных состояний (локальных минимумов), система рассмотрена при близких к нулю температурах, при которых потенциальная энергия доминирует над кинетической. Вследствие чего можно переписать функцию полной энергии системы (1) следующим образом:

$$H = \sum_{i=1}^{N} V(r_i) + \alpha \sum_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \qquad (3)$$

Задача состоит в нахождении устойчивой конфигурации частиц внутри заданной области, с минимально возможным значением энергии.

На основе своей модели Томсон получил уравнения (4) для аналитического вычисления координат частиц в равновесном состоянии на одном кольце:

$$E_n(r) = \frac{\alpha}{2r} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} \frac{1}{\sin\dfrac{\pi}{n}(|i-j|)} = \frac{\alpha n S_n}{4r},$$
$$S_n = \sum_{k=1}^{n-1} \frac{1}{\sin\dfrac{\pi}{n}k}. \qquad (4)$$

Здесь $E_n(r)$ – кулоновская энергия n частиц с зарядом e, равномерно распределенных по окружности радиуса r; $\alpha = e^2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r$ – величина, характеризующая силу взаимодействия заряженных частиц в среде. Без потери общности далее в качестве заряженных частиц рассмотрены электроны с зарядом e. В работах [14, 15], был сформулирован оригинальный подход к вычислению равновесных конфигураций и энергии равновесной конфигурации, в котором помимо энергии одного кольца (одной оболочки) учтено и взаимодействие между оболочками, состоящими из заряженных частиц. В результате решения вариационной задачи о минимуме полного энергетического функционала была получена система нелинейных уравнений (5):

$$\mathcal{F}_i = 0, \quad i = 2,\ldots,p, \quad \mathcal{F}_i = r_i^2 \sum_{j=i+1}^{p} \frac{n_j E\left[\left(r_j/r_i\right)^2\right]}{r_j^2 - r_i^2} -$$
$$- \frac{\pi}{8} \sum_{k=1}^{n_i - 1} \frac{1}{\sin\dfrac{\pi}{n_i}k} + \qquad (5)$$
$$+ r_i \sum_{j=1}^{i-1} n_j \left(\frac{r_j E\left[\left(r_i/r_j\right)^2\right]}{r_j^2 - r_i^2} - \frac{K\left[\left(r_i/r_j\right)^2\right]}{r_j} \right).$$

Здесь $K = X_{-1}(E = X_1)$ – полные эллиптические интегралы первого (второго) рода: $X_p(x) = \int_0^{\pi/2} dt\left(1 - x\sin^2 t\right)^{p/2}$; r_i – значение i-го оптимального радиуса для заданной устойчивой конфигурации заряженных частиц, n_i – количество частиц на i-й оболочке.

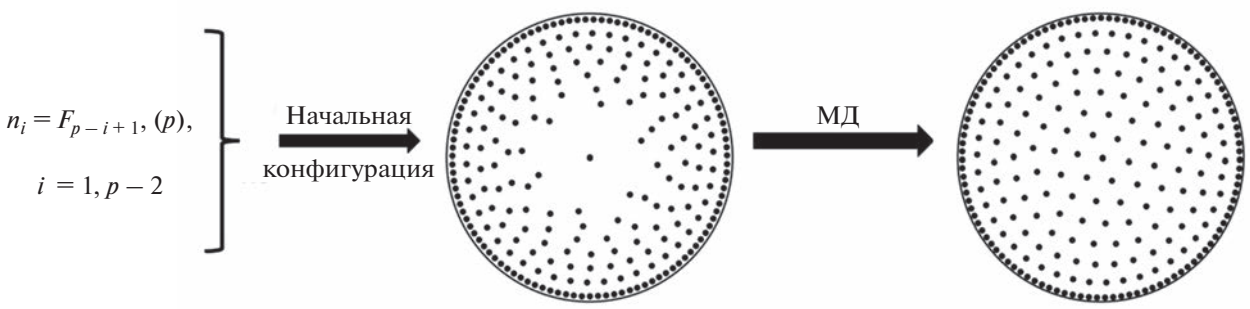

Рис. 1. Схема вычислений методом МД с использованием начальной конфигурации, полученной в соответствии с моделью устойчивых конфигураций (5), на основе распределения числа частиц n_i для заданного числа колец p.

Как показал предварительный анализ, решение данных уравнений позволяет существенно снизить объем вычислительных работ посредством нахождения ближайшего к равновесной конфигурации состояния. Стоит отметить, что данный подход позволяет определить практически точно как равновесную конфигурацию, так и полную энергию равновесного состояния для $N < 52$.

В настоящей работе авторами развит новый подход и разработаны методы вычисления координат частиц и энергии равновесной конфигурации для произвольного конечного числа частиц с использованием полученных аналитических зависимостей распределения частиц и энергии равновесной конфигурации от полного числа частиц в системе для $N < 1000$.

СХЕМА ВЫЧИСЛЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИ УСТОЙЧИВЫХ КОНФИГУРАЦИЙ

Для дальнейшего повышения эффективности и уменьшения времени расчетов в настоящей работе предложена следующая модификация традиционного подхода, основанного на методе молекулярной динамики [21] (рис. 1).

В качестве начального приближения взято распределение частиц, полученное с помощью решения уравнений модели устойчивых конфигураций (5) для некоторого количества колец. После этого запускают расчеты методом молекулярной динамики при условии постепенного понижения температуры системы (“с торможением”). При достижении нулевой температуры расчеты временно́й эволюции системы считают завершенными, после чего рассчитывают энергию получившейся устойчивой конфигурации частиц в системе. Последний этап реализован аналогично традиционной схеме метода молекулярной динамики. Общее количество итераций, необходимое для достижения глобального минимума энергии уменьшается на 3–4 порядка по сравнению с расчетами в рамках традиционной схемы использования метода молекулярной динамики.

Таблица 1. Число частиц n_i на i-й оболочке и коэффициентов для этой оболочки, соответствующих формуле (6)

i	1	2	3	4	5	6
a_i	2.7948	1.3439	1.1323	1.0127	0.9482	0.8517
b_i	3.9444	7.2999	10.845	14.850	19.128	21.732

В настоящей работе представлены формулы, позволяющие описать функциональные зависимости полного числа частиц системы N от количества колец p (6) и энергии равновесной конфигурации E_{GS} от полного числа частиц N (7). Упомянутые формулы получены на основании анализа модели устойчивых конфигураций, учитывающей взаимодействие между оболочками (кольцами), состящими из заряженных частиц.

$$N(p) = \frac{3}{2}p^{\frac{1}{2}} + \frac{17}{2}p^{\frac{3}{2}} + \frac{2}{3}p^{\frac{5}{2}}, \quad n_i(N) = a_i N^{\frac{2}{3}} - b_i, \quad (6)$$

$$E_{GS}(N) = \frac{\pi}{4}N^2 - \frac{\pi}{2}N^{\frac{3}{2}} + 1.1701N. \quad (7)$$

Формула (6) описывает зависимость полного числа частиц от числа колец в устойчивой конфигурации с заполненными оболочками. В табл. 1 показано соответствие числа частиц n_i на i-й оболочке и коэффициентов для этой оболочки. Нумерация начинается с внешней оболочки. И наконец, формула (7) описывает зависимость энергии равновесной устойчивой конфигурации от общего числа частиц в системе.

Интересно отметить, что поиск формул, адекватно и с хорошей точностью описывающих зависимость энергии равновесной устойчивой конфигурации от общего числа частиц в системе, не прекращается в течение последних трех десятилетий. Все полученные до сих пор формулы не позволяют получить с приемлемой точностью значения энергии равновесной устойчивой кон-

Таблица 2. Сравнение результатов расчетов по формулам (7)–(9) с расчетами методом молекулярной динамики $E_{GS}^{\text{МД}}$. Точность полученных результатов расчетов представлена в виде относительной погрешности $\delta E_{GS} = \left|E_{GS} - E_{GS}^{\text{МД}}\right| / E_{GS}^{\text{МД}}$. Например, если электроны локализованы в GaAs, эффективные массы частиц $m = 0.067m_e$, $\varepsilon_r \approx 12.4$, $R = 1$ мкм, согласно формулам (1)–(3) [14]

Метод	E_{GS}, эВ	δE_{GS}
МД	166408.5903	–
(7)	166408.5572	2.0×10^{-7}
(8)	166421.5365	7.8×10^{-5}
(9)	159916.3296	3.9×10^{-2}

фигурации для достаточно большого (порядка 10^2–10^3) числа частиц в системе. Полученные в настоящей работе значения энергии равновесной устойчивой конфигурации с хорошей точностью совпадают с аналогичными значениями, полученными с использованием метода молекулярной динамики в отличие от результатов, полученных с использованием формул (8), (9), приведенных в работах других авторов [22–24].

$$E_{GS}(N) = \frac{\pi}{4}N^2 - 1.56N^{\frac{3}{2}} + 0.96N, \qquad (8)$$

$$E_{GS}(N) = \left(N^2 + 9.9N^{\frac{3}{2}} - 785.8898\sqrt{N}\right)\Big/2. \qquad (9)$$

В табл. 2 приведены значения энергии равновесной устойчивой конфигурации, полученные методом молекулярной динамики для полного числа частиц в системе $N = 482$, вычисленные по формуле (8) авторами настоящей работы, а также результаты расчетов по формулам (8) и (9) из работ [22–24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный в настоящей работе подход, основанный на использовании аналитического описания функциональных зависимостей полного числа частиц системы от количества колец в равновесной конфигурации и энергии основного состояния от полного числа частиц, позволяет значительно упростить численно-аналитическое исследование планарных систем одноименно заряженных частиц в ограниченных круговых областях с бесконечным потенциалом запирания на границе.

Разработанные авторами алгоритмы и программы могут быть использованы для численного исследования устойчивости систем заряженных частиц в различных областях физики, химии, молекулярной биологии и нанотехнологий, включая, например, исследования таких нано-объектов, как квантовые точки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках проекта ОИЯИ № 05-6-1118-2014/2023 с использованием ресурсов гетерогенного кластера HybriLIT Лаборатории информационных технологий Объединенного института ядерных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kepler J.* The Six-Cornered Snowflake. Oxford, UK: Clarendon Press, 1966. 150 p.
2. *Saarikoski H., Reimann S.M., Harju A., Manninen M.* // Rev. Mod. Phys. 2010. V. 82. Iss. 3. P. 2785.
3. *Birman J.L., Nazmitdinov R.G., Yukalov V.I.* // Phys. Rep. 2013. V. 526. P.1.
4. *Binks B.P., Horozov T.S.* Colloidal Particles at Liquid Interfaces. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006. 519 p.
5. *Leunissen M.E., van Blaaderen A., Hollingsworth A.D., Sullivan M.T., Chaikin P.M.* // Proc. Natl. Acad. Sci. 2007. V. 104. № 8. P. 2585.
6. *Niazi M.S.* // R. Soc. Open Sci. 2017. V. 4. P. 170503.
7. *Saint J.M., Even C., Guthmann C.* // Eur. Phys. Lett. 2001. V. 55. P. 45.
8. *Thomson J.J.* // Phil. Mag. 1904. V. 7. Iss. 39. P. 237.
9. *Lozovik Yu.E., Mandelshtam V.A.* // Phys. Lett. A. 1992. V. 165. Iss. 5–6. P. 469.
10. *Bedanov V.M., Peeters F.M.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 4. P. 2667.
11. *Bolton F., Rössler U.* // Superlatt. Microstruct. 1993. V. 13. Iss. 2. P. 139.
12. *Bonsall L., Maradudin A.A.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 1959.
13. *Wigner E.P.* // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 1002.
14. *Cerkaski M., Nazmitdinov R.G., Puente A.* // Phys. Rev. E. 2015. V. 91. P. 032312.
15. *Nazmitdinov R.G., Puente A., Cerkaski M., Pons M.* // Phys. Rev. E. 2017. V. 95. P. 042603.
16. *Matulis A., Peeters F.M.* // Sol. St. Comm. 2001/ V. 117/ P. 655.

17. *Puente A., Pons M., Nazmitdinov R.G.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 248. P. 012017.
18. *Koulakov A.A., Shklovskii B.I.* // Philos. Mag. B. 1998. V. 77. P. 1235.
19. *Koulakov A.A., Shklovskii B.I.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 4. P. 2352.
20. *Mughal A., Moore M.A.* // Phys. Rev. E. 2007. V. 76. Iss. 1. P. 011606.
21. *Frenkel D., Smit B.* Understanding Molecular Simulation: from algorithms to applications. Academic Press, 2001. 661 p.
22. *Oymak H., Erkoc S.* // Int. J. Mod. Phys. C. 2000. V. 11. P. 891.
23. *Erkoc S., Oymak H.* // Phys. Lett. A. 2001. V. 290. P. 28.
24. *Ono S.* // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. P. 094105.

On Equilibrium Configurations of Charged Ions in Planar Systems with Circular Symmetry

E. G. Nikonov[1, 2, *], R. G. Nazmitdinov[1, 2], P. I. Glukhovtsev[1, 2]

[1]*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia*
[2]*Dubna University, Dubna, 141980 Russia*
**e-mail: e.nikonov@jinr.ru*

The problem of finding equilibrium configurations of one-component charged particles, induced by external electrostatic fields in planar systems, is a subject of active studies in fundamental as well in experimental investigations. In this paper the results of numerical analysis of the equilibrium configurations of charged particles (electrons), confined in a circular region by an infinite external potential at its boundary are presented. Equilibrium configurations with minimal energy are searched by means of the hybrid numerical algorithm. The algorithm is based on the interpolation formulas, that are obtained from the analysis of the equilibrium configurations for an arbitrary finite number of charged particles, provided by the variational principle, developed in the circular model. The solution of the nonlinear equations of the circular model yields the formation of the shell structure which is composed of the series of rings. Each ring contains a certain number of particles, which decreases as one moves from the boundary ring to the central one. The number of rings depends on the total number of electrons. The interpolation formulas provide the initial configurations for the molecular dynamics calculations. Our results demonstrate a significant efficiency of using the method of classical molecular dynamics (MD) when using the interpolation formulas in comparison with algorithms based on Monte Carlo methods and global optimization. This approach makes it possible to significantly increase the speed at which an equilibrium configuration is reached for an arbitrarily chosen number of particles compared to the Metropolis annealing simulation algorithm and other algorithms based on global optimization methods.

Keywords: Thomson atom, Wigner crystal, molecular dynamics, surfaces.

УДК 537.533.9

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ С АСИММЕТРИЧНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ ОТРАЖЕНИЯ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ

© 2023 г. А. В. Бердниченко[a], И. Е. Внуков[a], *, Ю. А. Гопонов[a], Ю. Такабайаши[b]

[a] *Белгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ "БелГУ"), Белгород, 308015 Россия*

[b] *SAGA Light Source, Tosu, Saga 841-0005 Japan*

**e-mail: vnukov@bsu.edu.ru*

Поступила в редакцию 26.06.2022 г.
После доработки 14.07.2022 г.
Принята к публикации 14.07.2022 г.

Настоящая статья посвящена перспективам использования кристаллов с асимметричной геометрией отражения для определения поперечного размера пучков релятивистских электронов по результатам измерений угловых распределений их излучения в тонком кристалле для двух расстояний между ним и координатным детектором. Проведена экспериментальная проверка этой методики с помощью рентгенографической пластины в качестве двумерного позиционно-чувствительного детектора. Полученные значения горизонтального и вертикального размеров пучка $\sigma_x = 0.32 \pm 0.02$ мм и $\sigma_y = 1.35 \pm 0.02$ мм удовлетворительно согласуются с результатами измерений с помощью оптического переходного излучения. Обсуждена возможность характеризации рентгенографических пластин по результатам сопоставления измеренных и рассчитанных угловых распределений параметрического рентгеновского излучения для нескольких отражающих плоскостей кристаллов с асимметричной геометрией отражения и параметром асимметрии ε меньше единицы.

Ключевые слова: кристалл, параметрическое рентгеновское излучение, асимметрия отражения поля частицы, параметр асимметрии, рентгенографическая пластина, характерный размер пучка.

DOI: 10.31857/S1028096023020024, **EDN:** DSADTP

ВВЕДЕНИЕ

Расходимость и поперечный размер пучков ускоренных частиц являются важными параметрами для ускорителей. В линейных ускорителях для измерения этих параметров пучка часто используют оптическое переходное излучение [1]. Однако недавно было показано, что оптическое переходное излучение нельзя использовать для измерения профиля пучков ускорителей, предназначенных для реализации рентгеновского лазера на свободных электронах [2], так как оптическое переходное излучение становится когерентным, если размеры пучка сопоставимы с длиной волны регистрируемого излучения [3].

Когерентных эффектов можно избежать, если использовать излучение с меньшей длиной волны, в частности, параметрическое рентгеновское излучение (ПРИ), возникающее при движении электронов в кристаллах [4, 5]. Возможность определения размера пучка с помощью измерения угловых распределений ПРИ с использованием координатных детекторов подтверждена экспериментально [5–7]. Однако методика определения размеров пучка и, самое главное, оценка границ ее применимости не были указаны.

Для решения этой проблемы в статье [8] была развита методика учета влияния размера пучка на угловое распределение ПРИ и предложен модельно независимый метод измерения размеров электронного пучка по результатам измерения угловых распределений ПРИ для двух расстояний между кристаллом и координатным детектором. В статье [9] было показано, что минимальные измеряемые с помощью метода [8] размеры пучка $\sigma_{x,y}$ ограничены расстоянием между кристаллом и детектором и определяются условиями $\sigma_{x,y} > \Delta$ и $\sigma_{x,y}/R > 0.1\Theta_{ph}$, а поэтому не могут быть менее 50–60 мкм. Здесь Δ – размер пикселя координатного детектора, R – расстояние между кристаллом и детектором, $\Theta_{ph} = (\gamma^{-2} + (\omega_p/\omega)^2)^{1/2} \sim 2$–$5$ мрад – характерный угол вылета фотонов ПРИ [10], γ – фактор Лоренца, а ω и ω_p – энергии фотонов и плазмонов вещества соответственно.

Для электронов с энергией выше 5 ГэВ вклад ПРИ в центре углового распределения излучения

пренебрежимо мал, а наибольшей угловой плотностью интенсивности излучения обладает дифрагированное переходное излучение с характерным углом излучения $\Theta_{ch} \sim \gamma^{-1}$ [11]. Это уменьшает минимальные размеры, которые могут быть измерены с помощью метода [8], и ограничивает их только размером элемента координатного детектора $\sigma_{x,y} \geq \Delta \sim 10$–$15$ мкм [9]. Этот же метод можно использовать для определения размера пучка рентгеновского лазера на свободных электронах с малым продольным размером [12] и определения эмиттанса пучков электронов с энергиями больше 5–10 ГэВ [13].

В недавно опубликованных работах [14, 15] показана возможность определения расходимости электронных пучков с энергией выше 5–10 ГэВ с помощью измерения углового распределения дифрагированного переходного излучения электронов в тонких кристаллах. Однако предложенный в цитируемых работах метод измерения может быть использован только при выполнении условия $\sigma_{x,y}/R \ll \theta'_{x,y}$, где $\theta'_{x,y}$ – расходимость электронного пучка [13].

Эта же группа авторов обратила внимание на существенное изменение интенсивности ПРИ и дифрагированного переходного излучения в случае асимметричной геометрии отражения поля частицы в кристалле, когда отражающая плоскость не перпендикулярна или не параллельна поверхности кристалла, через которую выходит отраженное излучение [16]. Экспериментальная проверка этого утверждения и послужила причиной нашего интереса к кристаллам, где можно наблюдать это явление [17, 18]. Следует отметить, что наши измерения не подтвердили вывода работы [16] о значимом влиянии асимметрии отражения поля частицы в кристалле на интенсивность ПРИ.

Исходя из вышеизложенного, экспериментальная проверка метода определения размеров пучка [8], поиск путей улучшения его чувствительности и разработка методики исследования характеристик аппаратуры для его реализации представляются важными и актуальными.

ОПИСАНИЕ МЕТОДА

Приведем краткое описание методики [8], акцентируя внимание на вопросах, недостаточно подробно освещенных в этой и последующих наших статьях, посвященных использованию этой методики для определения параметров пучков релятивистских электронов. Пучок электронов падает на установленный в геометрии Лауэ тонкий кристалл, вырезанный в форме параллелепипеда, грани которого параллельны основным кристаллографическим плоскостям, и генерирует ПРИ в результате Брэгговского отражения поля частицы от атомных плоскостей в кристалле. Плоскость, от которой происходит отражение, перпендикулярна поверхности кристалла и направлена вертикально. Как это обычно принято, предполагаем, что распределение электронов в плоскости, перпендикулярной направлению пучка, можно описать двумерным гауссовским распределением с неизвестными характерными значениями размеров пучка в горизонтальном и вертикальном направлениях σ_x и σ_y, а угловое распределение электронов и генерируемое ими излучение не зависит от точки попадания частиц на кристалл.

Угловое распределение излучения имеет колоколообразную форму с локальным минимумом в центре, положение которого соответствует направлению Брэгговского отражения $\Theta_{min} = 2\Theta_B$, где Θ_B – угол между направлением электронного пучка и отражающей плоскостью кристалла [19]. Характерный угол разлета фотонов равен Θ_{ph} в случае генерации ПРИ и γ^{-1} для дифрагированного переходного излучения и электронов высоких энергий.

Излучение регистрируется плоским координатно-чувствительным детектором с размером пикселей $\Delta_x \times \Delta_y$, измеряющим энергию, оставленную излучением в каждом пикселе прибора. Детектор расположен под углом $\Theta_Д = 2\Theta_B$ относительно направления электронного пучка, а его поверхность перпендикулярна направлению Брэгговского отражения. Расстояние между кристаллом и детектором R много больше $\sigma_{x,y}$. В качестве детектора может быть использована рентгенографическая пластина, как в эксперименте [5], или рентгеновская камера высокого разрешения, как в эксперименте [7].

Электроны, движущиеся на расстоянии x от оси пучка, попадают на кристалл в точке l', расположенной на расстоянии $x/\cos\Theta_B$ от точки пересечения поверхности кристалла и оси пучка, которое измеряется вдоль поверхности кристалла. Центр рефлекса излучения, обусловленного этими электронами, регистрируется на расстоянии l'' от центра рефлекса, генерируемого электронами, двигающимися вдоль оси пучка (в центре пучка). Несложно показать, что для выбранной геометрии измерений $l'' = l'\cos\Theta_B = x$. Изменение положения излучающей точки по вертикали приводит к аналогичному сдвигу центра рефлекса в вертикальном направлении. Другими словами, для такого взаимного расположения отражающей плоскости, рабочих поверхностей кристалла и детектора распределение точек попадания центров рефлексов излучения на плоский детектор повторяет поперечное распределение электронного пучка в ускорителе.

Произвольная точка детектора $\mathbf{r}(x, y)$ регистрирует излучение, испущенное из точки пересечения кристалла и оси симметрии пучка, под углом $\theta(\theta_x, \theta_y) \sim \mathbf{r}/R$. За начало системы координат взят центр рефлекса. Для электронов, движущихся на расстоянии $\mathbf{r}'(x', y')$ относительно центра пучка, в эту же точку попадает излучение, испущенное под углом $\theta(\theta'_x, \theta'_y) \sim (\mathbf{r} - \mathbf{r}')/R$. Учитывая выполнение условий $\Theta_{\text{ph}} \ll 1$ и $\sigma_{x,y} \ll R$, мы можем использовать приближение малых углов и пренебречь различием телесных углов, обусловленным несовпадением расстояния между излучающей точкой кристалла и областью регистрации излучения для электронов, двигающихся на разных расстояниях от оси пучка.

Из-за выполнения условия $\sigma_{x,y}/R \ll 1$ различием энергий фотонов, испущенных из разных точек кристалла, но попавших в одну и ту же точку детектора, $\Delta\omega/\omega \approx \text{ctg}\Theta_B\sigma_x/R \sim 10^{-2}$ можно пренебречь, что позволяет говорить только об угловом распределении излучения, падающего на детектор, установленный на расстоянии R, и записать его в следующем виде:

$$Y(\theta_y, \theta_x) = \iint Y(\theta'_y, \theta'_x) G(\theta'_y \to \theta_y, \theta'_x \to \theta_x) d\theta'_y d\theta'_x, \quad (1)$$

где $\theta_{x,y}$ – углы вылета фотона в горизонтальном и вертикальном направлениях, отсчитываемые относительно центра рефлекса от электронов, движущихся вдоль оси пучка; $Y(\theta_y, \theta_x)$ и $Y(\theta'_y, \theta'_x)$ – угловые распределения излучения для протяженного и точечного пучков частиц, соответственно. Интегрирование выполнено в пределах полного телесного угла. Функцией $G(\theta'_y \to \theta_y, \theta'_x \to \theta_x)$ описывают связь между переменными каждого из этих распределений, и для двумерного гауссовского распределения электронного пучка в поперечной плоскости она может быть представлена в виде:

$$G(\theta'_y \to \theta_y, \theta'_x \to \theta_x) = \frac{1}{2\pi\sigma'_y\sigma'_x} \exp\frac{-(\theta_y - \theta'_y)^2}{2(\sigma'_y)^2} \exp\frac{-(\theta_x - \theta'_x)^2}{2(\sigma'_x)^2}, \quad (2)$$

где $\sigma'_{x,y} = \sigma_{x,y}/R$ можно назвать эффективными углами расходимости в горизонтальной и вертикальной плоскостях, поскольку изменение расходимости электронного пучка сопровождается таким же изменением регистрируемого углового распределения излучения. Как видно из приведенных выражений, изменение расстояния между кристаллом и детектором приводит к изменению регистрируемого углового распределения

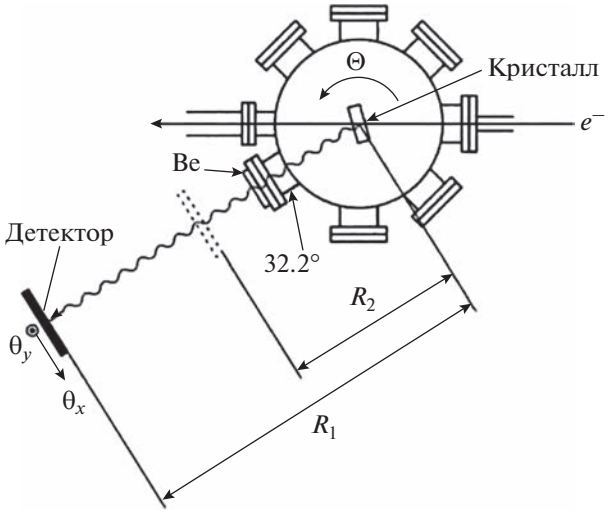

Рис. 1. Схема эксперимента по измерению размеров пучка. РП – рентгенографическая пластина.

излучения, что и было использовано в работе [8] для разработки нового метода определения размера пучка путем сопоставления угловых распределений излучения для разных расстояний между кристаллом и детектором (рис. 1).

В случае кристалла с асимметричной геометрией отражения, т.е. когда отражающая плоскость не перпендикулярна выходной поверхности [16, 17], ситуация меняется. Теперь электроны, движущиеся на расстоянии x от оси пучка, попадают на кристалл в точке l', расположенной на расстоянии $x/\cos(\delta \pm \Theta_B)$ от точки пересечения поверхности кристалла с осью пучка, где δ угол между отражающей плоскостью и нормалью к поверхности кристалла. Центр рефлекса излучения, обусловленного этими электронами, регистрируется на расстоянии l'' от центра рефлекса, генерируемого электронами, двигающимися вдоль оси пучка. Можно показать, что $l'' = l'\cos(\delta \mp \Theta_B) = x\cos(\delta \pm \Theta_B)/\cos(\delta \mp \Theta_B) = x\epsilon$, где $\epsilon = \cos(\delta \pm \Theta_B)/\cos(\delta \mp \Theta_B)$ – параметр асимметрии [16, 17]. Другими словами, асимметрия отражения сжимает (растягивает) отображение размера пучка на детекторе в горизонтальной плоскости в ϵ раз в зависимости от величины и знака угла δ [18] (рис. 1б). Это приводит к изменению эффективной расходимости в горизонтальной плоскости, которую теперь можно записать как $\sigma'_x = \sigma_x\epsilon/R$.

Для детектора, расположенного на расстоянии R, измеряемое им двумерное распределение интенсивности излучения $Y_R(\theta_{y_i}, \theta_{x_j})$ можно записать в следующем виде:

$$Y_R\left(\theta_{y_i},\theta_{x_j}\right)=\iint\limits_{\Delta\Omega\left(y_i,x_j\right)} Y_R\left(\theta_y,\theta_x\right)d\theta_y d\theta_x, \qquad (3)$$

где $Y_R\left(\theta_y,\theta_x\right)$ можно определить в соответствии с выражениями (1), (2); $\Delta\Omega\left(y_i,x_j\right)$ – телесный угол, перекрываемый элементом координатного детектора, расположенным в точке y_i,x_j, по которому ведется интегрирование.

Различие распределений $Y_{R_1}(\theta_{y_i},\theta_{x_j})$ и $Y_{R_2}(\theta_{y_i},\theta_{x_j})$, измеренных для расстояний R_1 и R_2 и нормированных на количество электронов, прошедших через кристалл, обусловлено только асимметрией отражения, размерами пучка и расстояниями между кристаллом и детектором. Считаем, что $R_1 = kR_2$, где k – целый коэффициент, не равный единице, а телесные углы, перекрываемые детекторами, в каждом измерении одинаковы. То есть значение $Y_{R_1}\left(\theta_{y_i},\theta_{x_j}\right)$ в каждой точке углового распределения равно интенсивности излучения, зарегистрированной матрицей из $k\times k$ элементов, перекрывающей тот же телесный угол, что и элемент детектора, установленного на расстоянии R_2.

Для определения искомых размеров пучка на мишени использовали методом наименьших квадратов, минимизации подлежала квадратичная форма:

$$\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}\left[Y\left(\theta_{y_i},\theta_{x_j}\right)_{R_2}-\frac{1}{2\pi\sigma'_x\sigma'_y}\sum_{i'=1}^{n}\sum_{j'=1}^{m}Y\left(\theta_{y_{i'}},\theta_{x_{j'}}\right)_{R_1}\times\right.$$
$$\left.\times\exp\left(-\frac{\left(\theta_{y_i}-\theta_{x_{i'}}\right)^2}{2(\sigma'_y)^2}\right)\exp\left(-\frac{\left(\theta_{x_i}-\theta_{x_{j'}}\right)^2}{2(\sigma'_x)^2}\right)\right]^2, \qquad (4)$$

где m и n число точек измеряемых распределений в горизонтальном и вертикальном направлениях; $\tilde{\sigma}'_x$ и $\tilde{\sigma}'_y$ – подгоночные параметры, позволяющие минимизировать эту форму, связанны с размерами пучка на мишени $\tilde{\sigma}_y$, $\tilde{\sigma}_x$ следующим образом [8]:

$$\tilde{\sigma}_{y,x}\approx\frac{kR_2}{\sqrt{k^2-1}}\tilde{\sigma}'_{y,x}\Big/\epsilon. \qquad (5)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Эксперимент выполнен на линейном ускорителе SAGA Light Source (SAGA-LS) (Япония) с использованием электронов с энергией 255 МэВ ($\gamma\sim 500$). Частота следования импульсов составляла 1 Гц, а средний ток пучка ~7 нА. Расходимость электронного пучка составляла $\theta'_x \sim 0.1$ мрад и $\theta'_y \sim 0.1$ мрад по горизонтали и вертикали соответственно. Горизонтальный и вертикальный размеры пучка электронов на мишени измеряли с помощью оптического переходного излучения по методике [6] и получили значения $\sigma_x = 0.28\pm0.01$ мм и $\sigma_y = 1.33\pm0.02$ мм соответственно. Как отмечено выше, предполагали, что угловое и пространственное распределение пучка можно описать двумерными гауссовскими распределениями со стандартными отклонениями θ'_x,θ'_y и σ_x,σ_y, соответственно.

Схема эксперимента приведена на рис. 1. Кристалл кремния толщиной 20 мкм был установлен на двухкоординатном гониометре в вакуумной камере. Ось $\langle 001\rangle$ кристалла была перпендикулярна его поверхности. Образец был установлен так, чтобы плоскость $(1\,\bar{1}0)$ была направлена горизонтально, а плоскость (110), перпендикулярная поверхности, была направлена вертикально, другими словами, измерения проведены для $\varepsilon = 1$, т.е. асимметрия отражения отсутствовала.

Для регистрации ПРИ на плоскости (110) кристалл разворачивали на угол $\Theta_B = 16.1°$. За начало точки отсчета углов ориентации кристалла взято совпадение нормали к поверхности кристалла и направления электронного пучка. Генерируемое в кристалле излучение проходило через бериллиевую фольгу толщиной 250 мкм и регистрировалось двумерным позиционно-чувствительным детектором, расположенным под углом $\Theta_д = 32.2°$.

В качестве детектора использовали рентгенографическую пластину размерами 250 × 200 мм, с химическим составом $BaSrFBrI:Eu^{2+}$ и толщиной рабочего слоя 112 мкм (тип IPU, производства Baker Hughes) [20]. Как показано в работе [19], такие пластины очень удобны для наблюдения угловых распределений ПРИ, благодаря большой площади, высокому пространственному разрешению и линейной зависимости степени локальной ионизации вещества пластины от интенсивности регистрируемого излучения.

В процессе облучения пластины ионы Eu^{2+} ионизировались до Eu^{3+}, а освободившиеся электроны захватывались дефектами решетки [20, 21]. После экспонирования пластины на фотонном пучке скрытое рентгеновское изображение считывалось в цифровом виде посредством процесса фотостимулированной люминесценции с использованием считывающего устройства CRxVision, Baker Hughes. Размер пятна лазерного пучка 35 × × 35 мкм. Для упрощения последующего описания будем называть участок пластины такого размера одним пикселем прибора.

Измерения проведены для двух расстояний между кристаллом и координатным детектором – $R_1 = 1$ и $R_2 = 0.5$ м. Длина пути фотонов в вакууме составляла 0.33 м, а путь в воздухе 0.17 и 0.67 м.

Для уменьшения фонового рентгеновского излучения рентгенографическую пластину располагали в свинцовой защите. Предварительные результаты эксперимента без сопоставления с результатами расчета приведены в [22].

Фоновые условия определяются режимом работы ускорителя и зависят от места расположения детектора и угла ориентации кристалла [18]. Для определения углового распределения фона для каждого из расстояний кристалл разориентировали на угол ±3° от рабочего положения. В качестве фонового распределения мы брали половину суммы угловых распределений для этих углов ориентации кристалла (19.1° и 13.1°). Как и в эксперименте [18], интенсивность фона не превышала 20–30% от величины полезного эффекта в максимуме углового распределения интенсивности, поэтому такая замена неизвестного нам распределения фона для угла ориентации 16.1° достаточно корректна.

Максимум рефлекса ПРИ от плоскости (110) для углов ориентации кристалла 19.1° и 13.1° должен наблюдаться при углах расположения детектора 38.2° и 26.2° соответственно. Поскольку угловая ширина рефлекса ПРИ превышает характерные углы вылета фотонов не более, чем в 5–7 раз [19], а величина $\Theta_{ph} \sim 0.3° \ll 6°$, вклад этого механизма излучения в просматриваемую детектором угловую область $32.2° \pm 2°$ для углов ориентации 19.1° и 13.1° пренебрежимо мал.

Методика [8] предполагает идентичность условий измерения за исключением расстояния между кристаллом и детектором. Поскольку измерения проведены на воздухе, излучение, регистрируемое детектором, установленным на расстоянии $R_1 = 1$ м, поглощается сильнее, чем излучение, регистрируемое на расстоянии $R_2 = 0.5$ м. Для компенсации этого различия в процессе измерений для меньшего расстояния перед детектором была установлена каптоновая пленка толщиной 675 мкм. Различие в значении коэффициентов прохождения $T = \exp(-\mu t)$, где μ – линейный коэффициент поглощения, а t – длина пути излучения в веществе, для слоя сухого воздуха толщиной 50 см при нормальных условиях и пленки не превышает 0.5–1% для фотонов с энергией 11.64, 23.29 и 34.39 кэВ, что соответствует максимумам трех первых порядков отражения [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В процессе измерений было получено 6 двумерных распределений интенсивности излучения в виде матриц размерами 861×861 пиксель и 1731×1731 пиксель при трех ориентациях кристалла и двух расстояниях между кристаллом и детектором. Время измерения каждого распределения составило 600 с. Для получения $Y_{R_1}(\theta_{y_i}, \theta_{x_j})$ и $Y_{R_2}(\theta_{y_i}, \theta_{x_j})$ из распределений при угле ориентации $\Theta = 16.1°$ вычитали угловое распределение фона, а распределение для расстояния 1 м было дополнительно сжато в два раза по каждой из координат с целью достижения равенства телесных углов. Затем определяли положение центра рефлекса излучения для каждого расстояния кристалл–детектор с целью компенсации их относительного сдвига для последующего сопоставления (~0.7 мрад и 0.28 мрад по горизонтали и вертикали). На рис. 2 приведены сечения полученных угловых распределений интенсивности излучения, проходящие через центр рефлекса ПРИ в горизонтальном (а) и вертикальном (б) направлениях, для расстояний кристалл–детектор 0.5 и 1 м и площади элемента детектора 35 × 35 мкм и 70 × 70 мкм соответственно.

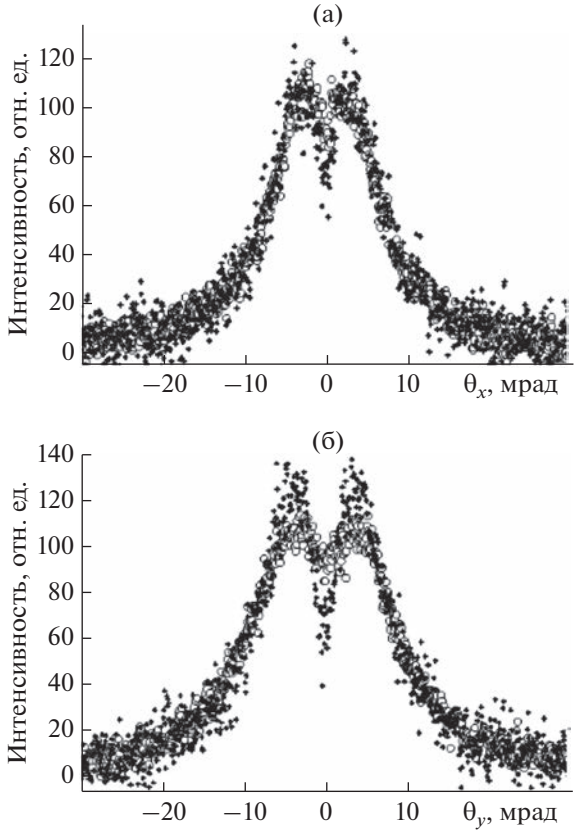

Рис. 2. Горизонтальное (а) и вертикальное (б) сечения угловых распределений излучения для двух расстояний между кристаллом и детектором. Кружки – $R_2 = 0.5$ м, крестики – $R_1 = 1$ м.

Из рис. 2 видно, что распределения для разных расстояний практически совпадают между собой за исключением области вблизи центра рефлекса $\theta_{x,y} < 7$–8 мрад, где распределение для $R_1 = 1$ м является существенно более рельефным. Верти-

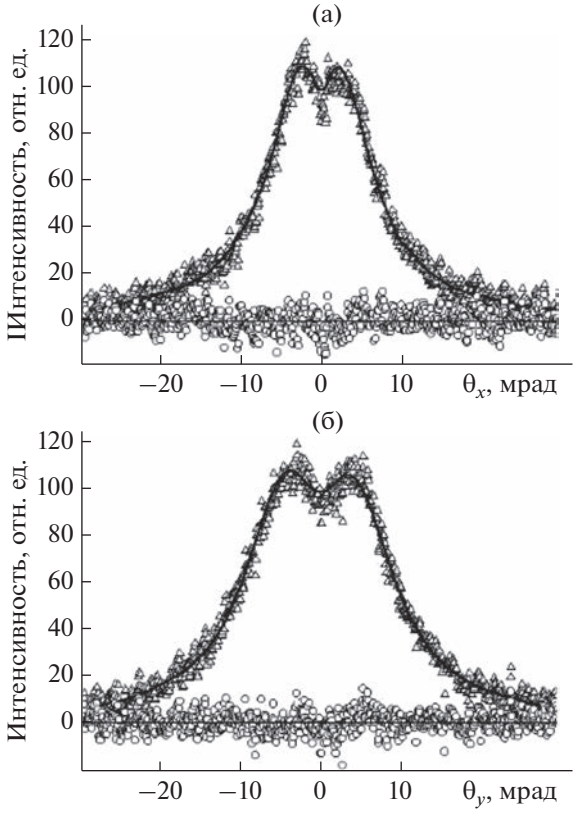

Рис. 3. Сечения угловых распределений излучения в горизонтальной (а) и вертикальной (б) плоскостях. $Y_{R_2}\left(\theta_{y_i},\theta_{x_j}\right)$ – (треугольники) и подогнанная зависимость – кривая, кружки – разность между подгоняемой и подогнанной зависимостями.

кальные распределения отличаются сильнее, поскольку вертикальный размер пучка значимо больше горизонтального.

Определение размеров пучка в соответствии с выражениями (4), (5) осуществляли методом наименьших квадратов с помощью варьирования параметров свертки $\sigma'_{x,y}$ с использованием метода Монте-Карло. Область подгонки ±25 и ±20 мрад относительно центра рефлекса для горизонтального и вертикального направлений была выбрана так, чтобы потери интенсивности излучения на краях распределений из-за сглаживания не влияли на достоверность результатов подгонки. На рис. 3 приведены горизонтальное (а) и вертикальное (б) сечения экспериментальной зависимости $Y_{R_2}\left(\theta_{y_i},\theta_{x_j}\right)$ (треугольники) и подогнанной зависимостей (второе слагаемое в выражении (4), сплошная линия на рис. 3) для центра рефлекса, а также разности между ними (кружки).

Из рис. 3 видно, что подогнанная зависимость интенсивности излучения достаточно хорошо совпадает с $Y_{R_2}\left(\theta_{y_i},\theta_{x_j}\right)$, а их разность практически симметрична относительно нуля за исключением области $|\theta_y| > 25$ мрад, где сказывается уменьшение подгоночного распределения из-за ограничения области подгонки. В тоже время, следует отметить, что в центре рефлекса ПРИ рассчитанная зависимость проходит несколько выше, чем $Y_{R_2}\left(\theta_{y_i},\theta_{x_j}\right)$.

Полученные в результате подгонки значения размеров пучка $\sigma_x = 0.32 \pm 0.02$ мм и $\sigma_y = 1.35 \pm 0.02$ мм, где в качестве оценки ошибки результатов подгонки взяли разброс получаемых значений размеров пучка в серии повторных фитирований, удовлетворительно согласуются с результатами измерений с помощью оптического переходного излучения $\sigma_x = 0.28 \pm 0.01$ мм и $\sigma_y = 1.33 \pm 0.02$ мм по методике [6]. Отличие значений размера пучка, полученных с помощью разных методик, как и отмеченное ранее различие $Y_{R_2}\left(\theta_{y_i},\theta_{x_j}\right)$ и подогнанной зависимости может быть связано с экспериментальными ошибками и неполной компенсацией поглощения излучения в слое воздуха толщиной 50 см с помощью каптоновой пленки.

Для нормальных условий отношения коэффициентов прохождения излучения в каптоновой пленке толщиной 675 мкм и слое воздуха толщиной 50 см для фотонов трех первых порядков отражения с энергиями $\omega \approx 11.64$, 23.29 и 34.39 кэВ меняются от 0.995 до 0.991 [23]. То есть полученное нами с помощью каптоновой пленки угловое распределение $Y_{R_2}\left(\theta_{y_i},\theta_{x_j}\right)$ имеет меньшую интенсивность, чем она должна быть при условии полной идентичности экспериментальных условий в обоих измерениях за исключением расстояния между кристаллом и координатным детектором. Для компенсации этого различия программа подгонки завышает значения эффективной расходимости и получаемых из нее размеров пучка.

Следует подчеркнуть, что энергия фотонов ПРИ зависит от угла их вылета относительно Брэгговского направления и меняется от 10.59 до 12.82 кэВ для фотонов первого порядка отражения, что изменяет отношение коэффициентов прохождения с 0.997 до 0.993 и делает невозможным использование масштабирующей поправки на различие коэффициентов поглощения фотонов в воздухе и дополнительном поглотителе. Следует отметить и погрешность в оценке поглощения фотонов в воздухе из-за неопределенности давления воздуха и его температуры в процессе измерений.

Согласие результатов измерений размера пучка с помощью разных методик позволяет утверждать, что модельно независимая методика [8]

может быть успешно использована для измерения поперечных размеров пучков электронов с энергией от нескольких десятков МэВ до ~1 ГэВ с помощью ПРИ и свыше нескольких ГэВ – с помощью дифрагированного переходного излучения, то есть там, где тот или иной механизм формирования излучения является определяющим [9, 11].

В области промежуточных энергий, где нет определяющего механизма генерации излучения, угловое распределение излучения зависит от толщины кристалла, энергетической зависимости эффективности регистрирующей аппаратуры, энергии электронов и фотонов [24]. В этом случае метод [8], по-прежнему, остается работоспособным, однако определение условий его применимости требуют дополнительных оценок, учитывающих толщину кристалла, зависимость эффективности регистрирующей аппаратуры от энергии фотонов, вклад всех механизмов излучения и порядков отражения [25].

Использование кристаллов с асимметричной геометрией отражения и асимметрией больше единицы позволяет в ε раз увеличить влияние размера пучка на угловое распределение регистрируемого излучения и тем самым во столько же раз уменьшить нижнюю границу определяемого размера пучка. Для условий измерений в эксперименте [17] и регистрации излучения от плоскости $(\bar{1}\bar{1}1)$ ε ~ 1.5, а для плоскостей типа {112}, развернутых относительно плоскости (110) на угол δ = 54.7° порядка ε ~ 2.3, что позволяет в 1.5–2 раза уменьшить нижнее значение нормализованного эмиттанса ускорителя, предназначенного для реализации рентгеновского лазера на свободных электронах, которое можно измерить с помощью методики [13].

Изменение угла наблюдения или выбор других отражающих плоскостей позволяет повысить значение ε вплоть до 4–5, т.е. во столько же раз уменьшить минимальное значение размера пучка электронов с энергией выше 5 ГэВ, который можно измерить с помощью методики [9]. В частности, для такого же кристалла и угла наблюдения 45°, как в эксперименте [26], значения асимметрии для плоскостей $(\bar{1}\bar{1}1)$ и (112) равны 1.83 и 3.82 соответственно.

Дополнительным преимуществом использования кристаллов с асимметричной геометрией рассеяния является увеличение выхода дифрагированного излучения в 2ε/(1 + ε) раз [18]. То есть для угла наблюдения 32.2° и этих плоскостей следует ожидать увеличение интенсивности дифрагированного переходного излучения на 20 и 40%, что, несомненно, уменьшит статистическую погрешность результатов измерения размера пучка и его эмиттанса [13].

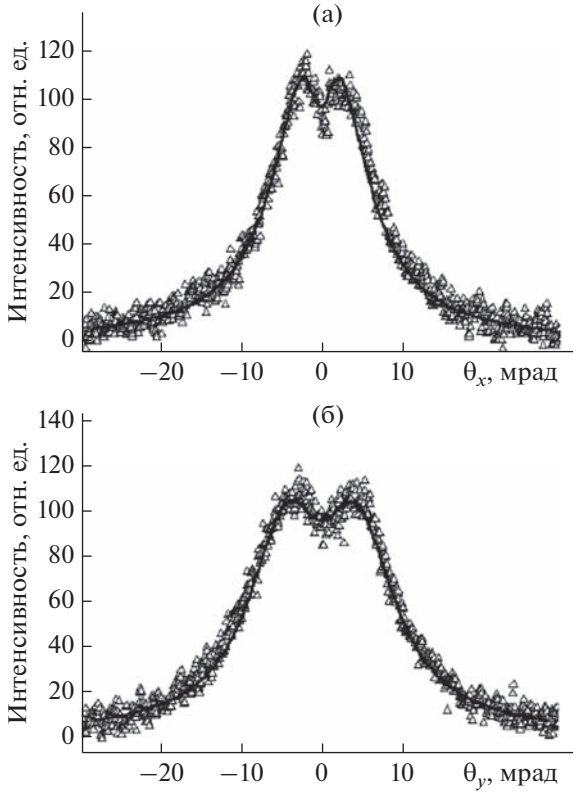

Рис. 4. Сечения угловых распределений излучения в горизонтальной (а) и вертикальной (б) плоскостях для ближнего расположения детектора. Треугольники – эксперимент, линия – расчет.

СОПОСТАВЛЕНИЕ С РЕЗУЛЬТАТАМИ РАСЧЕТОВ

Для проверки гипотезы о значимости влияния воздуха и характеристик рентгенографической пластины на результаты измерений и дальнейшей верификации методики учета влияния размера пучка на наблюдаемые угловые распределения ПРИ [8] проведено сопоставление результатов измерений и расчетов угловых распределений излучения при расстояниях кристалл–детектор 0.5 и 1 м, результаты которого приведены на рис. 4, 5.

Как и в предыдущих работах [8, 18, 25, 27], учтены размеры и расходимость пучка, вклады трех первых порядков и механизмов излучения: ПРИ, дифрагированного переходного излучения и дифрагированного тормозного излучения, а также поглощение излучения в материале кристалла и воздухе на пути от кристалла до детектора, эффективность регистрации рентгенографической пластины и энергия, переданная фотонами электронам в материале детектора. При определении эффективности и переданной энергии учитывали информацию о химическом составе рентгенографической пластины, приведенную в [20].

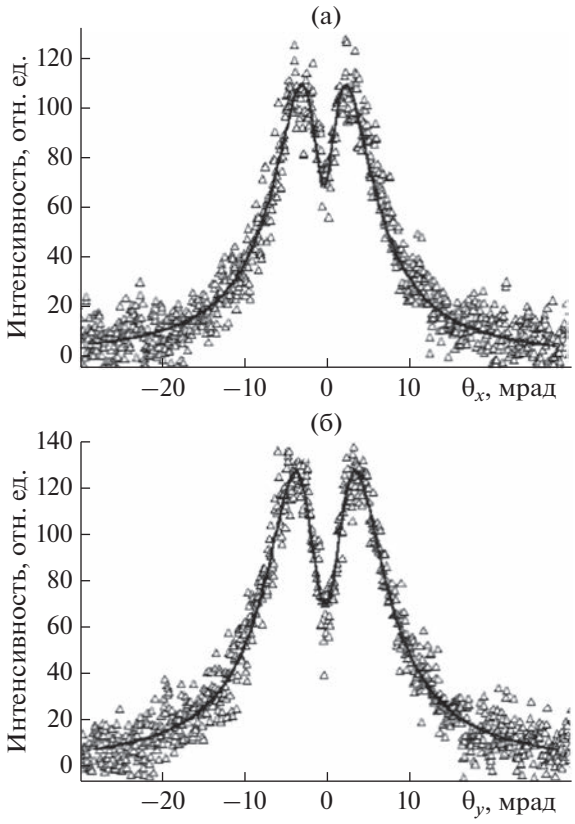

Рис. 5. Сечения угловых распределений излучения в горизонтальной (а) и вертикальной (б) плоскостях для дальнего расположения детектора. Треугольники – эксперимент, линия – расчет.

Предполагали, что энергия, переданная фотонами вторичным электронам, осуществляющим ионизацию атомов вещества детектора, поглощается непосредственно в точке взаимодействия фотона с материалом детектора, то есть вылет вторичных электронов из детектора и пикселя, где произошло взаимодействие, в соседние не учитывали. Методика расчета эффективности детектирования и энергии, оставленной фотонами в веществе детектора, аналогична описанной в работах [24, 27].

Расчет выполнен для пересечения центра углового распределения излучения квадратным детектором размером 0.07×0.07 мм и 0.14×0.14 мм для ближнего (0.5 м) и дальнего (1 м) положений детектора соответственно. Шаг перемещения детектора 0.07 мм и 0.14 мм. Для ближнего расположения детектора учтено наличие каптоновой пленки перед ним. Из-за отсутствия информации об абсолютной нормировке показаний детектора рассчитанные и измеренные распределения сопоставлены с помощью одинакового для всех зависимостей масштабного множителя.

Наблюдаемое на рис. 4 и 5 согласие результатов измерений и расчетов подтверждает правильность методики учета размеров пучка, предложенной в работе [8]. Вместе с тем необходимо отметить, что рельефность расчетных кривых в центре углового распределения несколько хуже, чем экспериментальных. Локальный минимум в центре экспериментального распределения интенсивности излучения глубже, а максимумы, наоборот, выше.

За центр углового распределения излучения отвечают процессы дифракции реальных фотонов и старшие порядки отражения [18, 24, 25]. На лицо несоответствие соотношений вкладов разных порядков отражения в измеренные и рассчитанные угловые распределения полной интенсивности излучения, поскольку соотношение вкладов ПРИ и дифрагированных реальных фотонов описывается методиками расчета, использованными в настоящей работе и в [8], с погрешностью не более 15–20% [25].

В экспериментах, как правило, измеряли только выход и угловое распределение фотонов первого порядка отражения, как показано в обзорах [28, 29], поэтому нам остается полагать, что теория ПРИ описывает выход фотонов старших порядков отражения на электрон, с той же точностью, что и для первого порядка отражения, то есть на уровне 15–20% [30].

Наиболее вероятной причиной наблюдаемого разногласия является отмеченная ранее неопределенность давления и температуры воздуха, приводящая к ошибке определения поглощения излучения в нем, так же изменяющая соотношение вкладов разных порядков отражения. Другой причиной может быть погрешность в определении эффективности рентгенографической пластины из-за неопределенности ее химического состава [18] и энергии, оставленной вторичными электронами в ней вследствие отсутствия учета вылета вторичных электронов из материала рентгенографической пластины. Для подтверждения либо опровержения этих утверждений необходимы дополнительные исследования, которые мы планируем провести позднее.

С целью проверки утверждения о несоответствии реального и рассчитанного соотношений вкладов старших порядков отражения в угловое распределение излучения с помощью метода наименьших квадратов сделана оценка этого вклада для каждого порядка отражения. В качестве экспериментальной функции использовали вертикальное либо горизонтальное угловое распределение излучения, полученное в результате измерений с помощью рентгенографической пластины, $Y^{\exp}(\theta_j)$ (рис. 2–5), а в качестве подгоночных – рассчитанные угловые распределения $Y_i^{\text{calc}}(\theta_j)$,

где i – порядок отражения. Параметры подгонки a_i – вклад i-го порядка отражения в итоговое распределение. Минимизации подлежало выражение:

$$\sum_{j=1}^{m}\left(Y^{\exp}(\theta_j)-\sum_{i=1}^{3}a_i Y_i^{\mathrm{calc}}(\theta_j)\right)^2. \qquad (6)$$

Здесь $Y_i^{\mathrm{calc}}(\theta_j)=C\eta(\omega(\theta_j))J(\omega,\theta_j)$, где C – нормировочная константа, включающая число электронов, прошедших через кристалл, и выход фотонов фотостимулированного излучения на единицу поглощенной энергии; $\eta(\omega(\theta_j))$ – средняя энергия, переданная вторичным электронам фотоном с энергией ω и углом вылета θ_j в материале детектора; $J^{\mathrm{calc}}(\omega,\theta_j)$ – угловое распределение фотонов i-го порядка отражения с учетом вклада всех механизмов излучения.

На рис. 6а в качестве примера приведены рассчитанные горизонтальные угловые распределения излучения для расстояния между кристаллом и детектором $R_1 = 1$ м и трех порядков отражения, соответственно кривые *1–3*, умноженные на тот же самый нормирующий коэффициент, что и зависимости на рис. 4 и 5. Для удобства сопоставления формы угловых распределений всех порядков излучения, распределение для третьего разрешенного порядка отражения увеличено в пять раз. Кривая *4* – сумма зависимостей (1)–(3).

На рис. 6б в качестве примера приведен результат сопоставления измеренного (точки) и подогнанного (линия) горизонтальных угловых распределений для расстояния 1 м.

Из рис. 6 видно, что подогнанное распределение значимо лучше согласуется с результатами измерений, чем результат расчета, в котором учтены все механизмы и порядки отражения (рис. 5а и 6б). Анализ результатов подгонки показывает, что во всех случаях вклад фотонов первого порядка отражения оказывался на 3–4% выше расчетного, а вклад второго порядка на 35–40% ниже. Из–за сравнительно большой размер пучка, особенно в вертикальной плоскости, и сопоставимых значений Θ_{ph} форма углового распределения фотонов второго и третьего порядков отражения с характерным углом вылета $\Theta_{\mathrm{ph}}^{440}$ ~ 2.379 мрад и $\Theta 6_{\mathrm{ph}}^{660}$ ~ 2.177 мрад практически совпадает (рис. 6а), что приводит к увеличению погрешности результатов подгонки.

Полученные результаты подтверждают вышесказанное о причинах разногласий между экспериментальными и расчетными распределениями и позволяют предполагать, что в случае контроля условий эксперимента (давления и температуры воздуха) такие измерения могут быть использованы для паспортизации рентгенографических пластин, что представляет из себя достаточно сложную экспериментальную задачу [21]. В случае использования кристаллов с асимметричной геометрией рассеяния, как в экспериментах [17, 26], позволяющих получить для одного и того же кристалла несколько рефлексов ПРИ с разными энергиями, такие измерения могут перекрыть сравнительно большой энергетический диапазон и быть выполнены достаточно быстро (в течение нескольких часов).

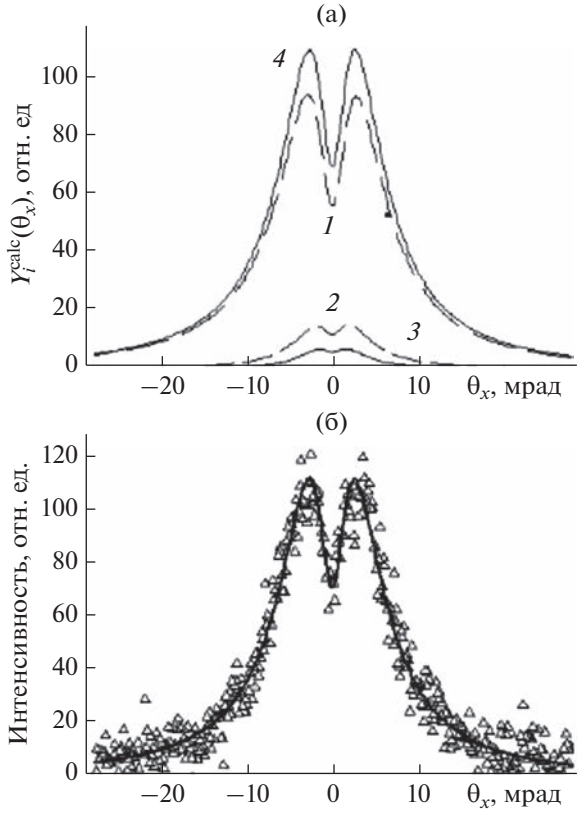

Рис. 6. Сечения углового распределений излучения в горизонтальной плоскости для дальнего расположения детектора.
а – Рассчитанные угловые распределения для разных порядков отражения Кривые *1–3* – порядки отражения. *4* – Результирующая зависимость. б – Измеренное и подогнанное распределения. Треугольники – эксперимент, линия – результат подгонки.

Для кристалла кремния и угла наблюдения 32.2° анализируемый энергетический диапазон простирается от ω_{111} ~ 7.11 кэВ до ω_{448} ~ 20 кэВ. В случае использования геометрии с $\varepsilon < 1$ можно предположить, что выделение вклада третьего разрешенного порядка отражения из-за уменьшения влияния горизонтального размера пучка будет успешным. Это расширит энергетический диапазон измеряемой зависимости чувствительности рентгенографической пластины от энергии фотонов и увеличит число экспериментально полученных точек на ней. Другим вариантом реше-

ния задачи расширения исследуемого диапазона энергетической зависимости чувствительности рентгенографической пластины может быть увеличение энергии электронов, что уменьшит вклад характерного угла излучения γ^{-1} в характерный угол вылета фотонов ПРИ Θ_{ph} и увеличит различия между распределениями излучения для второго и третьего порядков отражения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные измерения подтвердили работоспособность предложенной в работе [8] методики определения размеров пучка электронов с помощью измерения угловых распределений излучения электронов в тонком кристалле при двух расстояниях между кристаллом и координатным детектором. Способ может быть использован для измерения параметров пучков электронов с энергией больше нескольких десятков МэВ с погрешностью на уровне 5–7%. Согласно методике, для электронов с энергий ниже 1 ГэВ используется ПРИ, а для электронов с энергий выше 5 ГэВ – дифрагированное переходное излучение. Основными требованиями применимости метода являются выполнение условий $\sigma_{x,y} > 1.5\Delta_{x,y}$, где $\Delta_{x,y}$ – размер пикселя детектора, и $\sigma' > 0.1\Theta_{ch}$, где Θ_{ch} совпадает с Θ_{ph} или γ^{-1} для механизмов ПРИ либо ДПИ соответственно. Для уменьшения погрешности результатов измерений необходимо проводить их в вакууме.

Использование кристаллов с асимметричной геометрией отражения и асимметрией больше единицы позволяет в ϵ раз увеличить влияние размера пучка на угловое распределение регистрируемого излучения и, тем самым, во столько же раз уменьшить нижнюю границу определяемого размера пучка. Это может быть полезно для определения поперечного размера и эмиттанса пучка электронов с энергией свыше 5–10 ГэВ [13] с помощью дифрагированного переходного излучения, где основным ограничением применимости метода [8, 9] является размер пикселя рентгеновского координатного детектора.

Наблюдаемое разногласие между результатами измерений и расчетов угловых распределений излучения обусловлены неопределенностью параметров эксперимента: характеристик рентгенографической пластины, давления и температуры воздуха. В случае контроля параметров среды и, желательно, увеличении энергии электронов сопоставление результатов измерений и расчетов угловых распределений ПРИ позволит провести паспортизацию рентгенографических пластин в достаточно широком диапазоне энергий фотонов, особенно в случае использования кристаллов с асимметрией отражения и величиной $\varepsilon < 1$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fiorito R.B.* Recent advances in OTR beam diagnostics // Materials of Proceedings of Particle Accelerator Conference 09. Vancouver, Canada. May 4–8, 2009. P. 741.
2. The European X-ray Free-Electron Laser Technical Design Report // DESY 2006–097. 2007
3. *Loos H., Akre R., Decker F.-J., Ding Y., Dowell D., Emma P., Frisch J., Gilevich S., Hays G.R., Hering P., Huang Z., Iverson R., Limborg–Deprey C., Miahnahri A., Nuhn H.-D., Turner J.L., Welch J., White W., Wu J., Ratner D.* Observation of Coherent Optical Transition Radiation in the LCLS Linac // Materials of Proceedings of FEL08. Gyeongju, Korea. August 24–29, 2008. P. 485.
4. *Gogolev A., Potylitsyn A., Kube G.* // J. Phys. Conf. Ser. 2012. V. 357. P. 012018. https://www.doi.org/10.1088/1742–6596/357/1/012018
5. *Takabayashi Y.* // Phys. Lett. A. 2012. V. 376. P. 2408. https://www.doi.org/10.1016/j.physleta.2012.06.001
6. *Takabayashi Y., Sumitani K.* // Phys. Lett. A. 2013. V. 377. P. 2577. https://www.doi.org/10.1016/j.physleta.2013.07.035
7. *Kube G., Behrens C., Gogolev A.S., Popov Yu.P., Potylitsyn A.P., Lauth W., Weisse S.* // Proceedings of IPAC2013. 2013. P. 491.
8. *Внуков И.Е., Гопонов Ю.А., Сиднин М.А., Шатохин Р.А., Sumitani K, Takabayashi Y.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 6. С. 57. https://www.doi.org/10.1134/S0207352819060143
9. *Goponov Yu.A., Laktionova S.A., Shatokhin R.A., Sidnin M.A., Sumitani K., Takabayashi Y., Vnukov I.E.* // Phys. Rev. Accel. Beams. 2019. V. 22. P. 082803. https://www.doi.org/10.1103/PhysRevAccelBeams.22.082803
10. *Rullhusen R., Artru X., Dhez P.* Novel Radiation Sources Using Relativistic Electrons. Singapore: World Scientific, 1999. 212 p.
11. *Goponov Yu.A., Laktionova S.A., Pligina O.O., Sidnin M.A., Vnukov I.E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 355. P. 150. https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.03.068
12. *Goponov Yu.A., Shatokhin R.A., Sidnin M.A., Sumitani K., Takabayashi Y., Vnukov I.E., Volkov I.S.* // JINST 15. 2020. № C04025. https://www.doi.org/10.1088/1748–0221/15/04/C04025
13. *Goponov Yu.A., Shatokhin R.A., Sumitani K., Takabayashi Y.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2021. V. 996. P. 165132. https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2021.165132
14. *Blazhevich S.V., Bronnikova M.V., Noskov A.V.* // Phys. Lett. A. 2020. V. 384. P. 126321. https://www.doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126321
15. *Блажевич С.В., Бронникова М.В., Носков А.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.. 2020. № 9. С. 66. https://www.doi.org/10.31857/S1028096020080051
16. *Blazhevich S.V., Noskov A.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2019. V. 441. P. 119. https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2018.12.043

17. *Berdnichenko A.V., Shatokhin R.A., Takabayashi Y., Vnukov I.E.* // Phys. Lett. A. 2021. V. 409. P. 127537. https://www.doi.org/10.1016/j.physleta.2021.127537

18. *Бердниченко А.В., Внуков И.Е., Гопонов Ю.А., Шатохин Р.А., Takabayashi Y.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 5. С. 94. https://www.doi.org/10.31857/S1028096022050053

19. *Takabayashi Y., Shchagin A.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2012. V. 278. P. 78. https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2012.02.021

20. *Silva A.S.S., Gomes C.S., Machado A.S., Nascimento J.R., Santos R.S., Oliveira D.F., Dos Anjos M.J., Lopes R.T.* // X-ray Spectrometry. 2019. V. 48. Iss. 5. P. 375. https://www.doi.org/10.1002/xrs.3016

21. *Meadowcroft A.L., Bentley C.D., Stott E.N.* // Rev. Sci. Instrum. 2008. V. 79. https://www.doi.org/0034–6478/2008/79(11)113102/4/$23.00

22. *Berdnichenko A.V., Goponov Yu.A., Shatokhin R.A., Takabayashi Y., Vnukov I.E.* // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research. A. 2022. V. 1032. P. 166619. https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2022.1666

23. *Berger M.J., Hubbell J.H.,* 2017. Photon Cross Sections Database. NIST. http://www.nist.gov/pml/data/xcom/index.cfm. Cited 21 March, 2022.

24. *Goponov Yu.A., Sidnin M.A., Vnukov I.E., Behrens C., Kube G., Lauth W., Gogolev A.S., Potylitsyn A.P.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 402. P. 83. https://www.doi.org/ 10.1016/j.nimb.2017.03.006

25. *Goponov Yu.A., Laktionova S.A., Sidnin M.A., Vnukov I.E.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2017. V. 402. P. 92. https://www.doi.org/1016/j.nimb.2017.02.068

26. *Brenzinger K.H., Herberg C., Limburg B., Backe H., Dambach S., Euteneuer H., Hagenbuck F., Hartmann H., Johann K., Kaiser K.H., Kettig O., Knies G., Kube G., Lauth W., Schöope H., Walcher Th.* // Z. Phys. 1997. V. 358. P. 107. https://www.doi.org/10.1007/s002180050283

27. *Внуков И.Е., Волков И.С., Гопонов Ю.А., Сиднин М.А., Шатохин Р.А.* // Прикладная математика и физика. 2020. № 52(2). С. 152. https://www.doi.org/10.18413/2687–0959–2020–52–2–152–168

28. *Потилицын А.П.* // Изв. ВУЗов “Физика”. 1998. Т. 41. № 4. С. 26.

29. *Лобко А.С.* Экспериментальные исследования параметрического рентгеновского излучения. Минск: БГУ, 2006. 201 с.

30. *Brenzinger K.-H., Limburg B., Backe H., Dambach S., Euteneuer H., Hagenbuck F., Herberg C., Kaiser K.H., Ketting O., Kube G.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. № 13. P. 2462. https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.2462

The Use of Crystals with an Asymmetric Reflection Geometry to Measure the Parameters of Electron Beams

A. V. Berdnichenko[1], I. E. Vnukov[1, *], Y. A. Goponov[1], Y. Takabayashi[2]

[1]Belgorod National Research University, Belgorod, 308015 Russia

[2]SAGA Light Source, Tosu, Saga 841-0005 Japan

**e-mail: vnukov@bsu.edu.ru*

The prospects of using crystals with asymmetric reflection geometry to determine the transverse size of relativistic electron beams based on the results of measurements of angular distributions of their radiation in a thin crystal for two distances between it and a coordinate detector are discussed. An experimental test of this technique was carried out using an imaging plate as a two-dimensional position-sensitive detector. Measurements were made for the electron energy of 255 MeV and reflection (220) in a silicon crystal with a thickness of 20 microns and a pixel size of 35×35 μm^2. The distances between the crystal and the detector were 0.5 and 1 m. The obtained values of the horizontal and vertical beam sizes $\sigma_x = 0.32 \pm 0.02$ mm and $\sigma_y = 1.35 \pm 0.02$ mm are in satisfactory agreement with the measurement results for optical transition radiation. The possibility of characterizing X-ray plates by comparing the measured and calculated PXR angular distributions for several reflecting planes of crystals with an asymmetric reflection geometry and an asymmetry parameter ε less than unity is discussed.

Keywords: crystal, parametric X-ray radiation, particle field reflection asymmetry, asymmetry parameter, imaging plate, characteristic beam size.

УДК 535.41

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИЗМЕРЕНИЙ ИНТЕРФЕРОГРАММ КОГЕРЕНТНОГО ПЕРЕХОДНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. Д. А. Шкитов[a], *, М. М. Токтаганова[a], **, Г. А. Науменко[a], М. В. Шевелев[a]

[a] *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия*

**e-mail: shkitovda@tpu.ru*

***e-mail: mmt8@tpu.ru*

Поступила в редакцию 14.06.2022 г.
После доработки 22.08.2022 г.
Принята к публикации 22.08.2022 г.

Представлены результаты сравнения автокорреляционных функций когерентного переходного излучения, полученных в эксперименте на микротроне Томского политехнического университета и методами компьютерного моделирования. Детально описаны условия эксперимента и математическая модель, лежащая в основе моделирования. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными показало хорошее согласие. Результаты исследования демонстрируют, что автокорреляционная функция переходного излучения зависит от временно́й структуры электронного пучка и может быть использована как прецизионный метод измерения времени задержки между электронными сгустками.

Ключевые слова: автокорреляционная функция, интерферометр, последовательность сгустков, диагностика пучков, когерентное излучение, микротрон.

DOI: 10.31857/S1028096023020115, **EDN:** DSUFXM

ВВЕДЕНИЕ

На основе механизма переходного излучения, возникающего в процессе взаимодействия ускоренных заряженных частиц с веществом, в прошлые десятилетия были разработаны методы диагностики поперечных [1] и продольных [2] размеров релятивистских пучков в ускорителях. Поперечные характеристики пучка определяют с помощью регистрации изображения некогерентного оптического переходного излучения. Продольные размеры определяют, измеряя спектр когерентного излучения в различных диапазонах в зависимости от длины сгустков в пучке. Отметим, что существуют и другие предложения по применению переходного излучения для диагностики пучков [3, 4]. Также в настоящее время используют и иные способы диагностики продольных размеров, например, на основе отклоняющего резонатора [5] или электрооптический метод [6]. В [7, 8] авторы исследовали спектральные характеристики когерентного переходного излучения модулированного электронного пучка с помощью интерферометра Мартина–Паплетта [9] и наблюдали периодическую структуру автокорреляционной функции. В настоящем исследовании продолжена разработка метода диагностики расстояния между электронными сгустками на основе интерферометрии переходного излучения, или, другими словами, измерения автокорреляционной функции переходного излучения с помощью интерферометра. Ранее был апробирован метод измерения продольных размеров сгустков [10, 11] и предложен метод определения расстояний между сгустками [12], близкий к предлагаемому в настоящей работе, на основе измерения интерферограмм двойной щелевой мишени дифракционного излучения, возникающего вследствие динамической поляризации атомов мишени кулоновским полем заряженной частицы, пролетающей на некотором расстоянии от края мишени, но не пересекающей ее. Отметим, что источником когерентного излучения в разрабатываемом методе может служить как дифракционное излучение, так и синхротронное излучение, например, от поворотного магнита, в этом случае метод становится практически неразрушающим для пучка заряженных частиц.

Актуальность данных исследований обусловлена развитием новых способов генерации коротких последовательностей электронных сгустков. Например, с применением кильватерного метода ускорения [13] или с помощью лазеров на свободных электронах [14]. В настоящее время существуют технологии и способы, позволяющие генерировать сгустки с частотой следования в пучке порядка ТГц (от двух сгустков до нескольких де-

сятков) [15, 16]. Сгустки в таком пучке могут иметь разные заряды и находиться на разном расстоянии друг от друга. Подобные пучки, как правило, применяют для генерации излучения, используемого для проведения исследований в материаловедении, биологии и других областях науки.

Ранее [17] была разработана базовая математическая модель и на ее основе создан численный код, позволяющий проводить моделирование автокорреляционной функции переходного излучения и учитывающий различные составляющие, которые влияют на спектральные характеристики излучения от места его генерации до регистрации. Для апробации кода необходимо провести сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными. В Томском политехническом университете (ТПУ) накоплен богатый опыт измерения на микротроне спектральных характеристик поляризационного излучения различных видов [18, 19]. В настоящей работе проведено сравнение результатов расчета интерферограмм переходного излучения на основе разработанного кода с результатами двух измерений спектральных характеристик излучения с помощью интерферометра Мартина–Паплетта (например, [7, 8]) на выведенном электронном пучке микротрона ТПУ с энергией частиц 6.1 МэВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных данных для сравнения результатов моделирования были выбраны зависимости, полученные в экспериментах по генерации когерентного переходного излучения, которые проводили на микротроне ТПУ. Примеры подобных измерений характеристик переходного излучения, в том числе схема измерений, достаточно подробно представлены в [7, 8]. В экспериментах электронный пучок выводили на воздух из вакуумного тракта ускорителя через бериллиевое окно. Он проходил через медный прямоугольный экран, расположенный под углом к траектории пучка на расстоянии 320 мм от окна. Обратное переходное излучение, распространяющееся вдоль направления зеркального отражения, направляли на плоское зеркало, которое отражало излучение на вход в интерферометр. Интерферометр состоит из поляризатора на входе, пропускающего горизонтальную компоненту, фиксированного и подвижного зеркала, делителя излучения и параболического зеркала, в фокусе которого расположен детектор. Используемый делитель излучения, представляющий собой периодическую проволочную структуру [7], имеет практически 100%-ные коэффициенты пропускания и отражения почти от ноля до частот $\sim c/2\delta = 600$ ГГц, где δ – зазор между проволочками. Перед детектором был установлен запредельный волновод диаметром 15 мм для подавления длинноволнового спектра излучения от ВЧ-системы ускорителя. В начале эксперимента измеряли ориентационную зависимость переходного излучения от угла наклона экрана при нулевом положении подвижного зеркала интерферометра, когда расстояния от делителя до зеркал одинаковы (рис. 1). Угол наклона мишени выбирали как угол между направлением пучка и поверхностью мишени. Затем, выставив положение экрана переходного излучения в максимум интенсивности излучения, измеряли интерферограмму (автокорреляционную функцию). Каждая точка в измерениях – это усреднение по 20 макроимпульсам электронного пучка. Полученный результат нормировали на силу тока пучка. Типичный разброс значений силы тока пучка во время измерений интерферограмм варьировался в пределах $\pm 1\%$ при нескольких выбросах до 5% относительно среднего значения. Параметры пучка приведены в табл. 1.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

В основе моделирования лежит математическая модель, позволяющая рассчитать интенсивность когерентного переходного излучения I на детекторе от шага подвижного зеркала интерферометра $d = \Delta l/2$, где Δl – оптическая разность хода излучения между зеркалами в интерферометре:

$$I(\Delta l) = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{d^2W_0}{d\nu d\Omega} B(\nu) S(\nu) M(\nu) d\nu,$$

$$B(\nu) = N + N(N-1)F(\nu),$$

$$F(\nu) = m^{-2}\exp\left[-4\pi^2\nu^2(\sigma_x^2 s_x^2 + \sigma_y^2 s_y^2 + \sigma_z^2 s_z^2)/c^2\right] \times$$

$$\times \left|\sum_{p=1}^{m} \exp\left[-i2\pi\nu L(p-1)s_z/c\right]\right|^2,$$

$$\{s_x, s_y, s_z\} = -\{\cos\theta_y \cos\theta_x +$$

$$+ \operatorname{ctg}\theta_0(\sin\theta_y - 1/\beta),\ \cos\theta_y \sin\theta_x,\ 1/\beta\},$$

$$M(\nu) = \left|1 + \exp(-i2\pi\Delta l\nu/c)\right|^2 =$$

$$= 2[1 + \cos(2\pi\Delta l\nu/c)],$$

$$S(\nu) = \begin{cases} 1 & \nu \in \{\nu_{\mathrm{dmin}}, \nu_{\mathrm{dmax}}\} \\ 0 & \nu \notin \{\nu_{\mathrm{dmin}}, \nu_{\mathrm{dmax}}\}. \end{cases}$$

Здесь множитель $\frac{d^2W_0}{d\nu d\Omega}$ – спектр излучения от одного электрона (рис. 2), который учитывает конечность размеров мишени. В работе этот множитель и ориентационную зависимость переходного излучения (рис. 1) рассчитывали численными методами моделирования [20] на основе обобщенного метода поверхностных токов [21]. Параметр $B(\nu)$ – множитель, во многом определяющий спектральные свойства излучения и зависящий от структуры электронного пучка, где N – количество электронов во всем пучке, $F(\nu)$ – форм-фактор пучка [22] (рис. 2), $M(\nu)$ – интер-

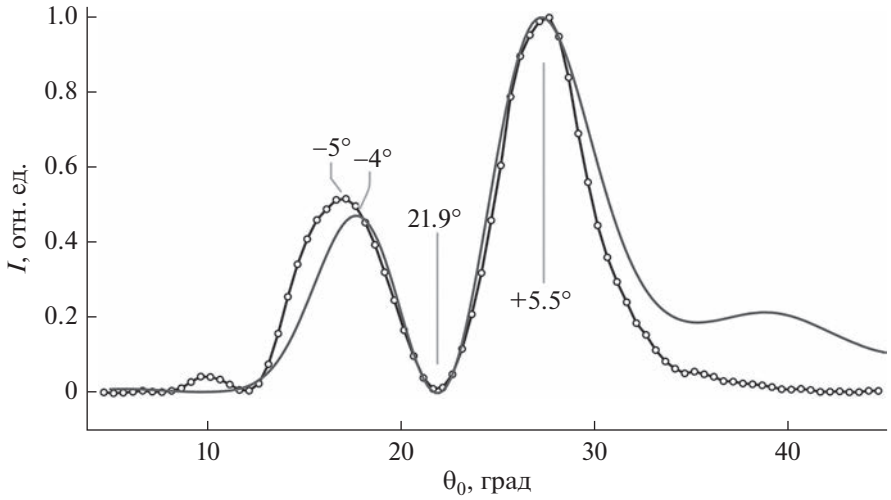

Рис. 1. Нормированные на максимум ориентационные зависимости интенсивности переходного излучения, полученные в эксперименте (символы, объединенные сплошной линией) и в моделировании в одночастичном приближении для частоты 13.2 ГГц (сплошная линия).

ференционный множитель (рис. 3), $S(\nu)$ – функция чувствительности детектора (рис. 2), где $\{\nu_{dmin}, \nu_{dmax}\}$ – частотный диапазон чувствительности детектора. Здесь ν – частота излучения, c – скорость света в вакууме, m – количество сгустков в пучке, σ_x, σ_y, σ_z – поперечные (горизонтальный, вертикальный) и продольный размеры сгустка по осям X, Y и Z, соответственно, L – расстояние между сгустками, $\{s_x, s_y, s_z\}$ – вектор, соответствующий заданной геометрии измерений, θ_x, θ_y – углы наблюдения, отсчитываемые от оси X (θ_x – в направлении оси Y, θ_y – в направлении оси Z), θ_0 – угол наклона мишени, β – относительная скорость электронов в единицах скорости света. Координаты вектора $\{s_x, s_y, s_z\}$ для выбранных параметров (табл. 1) равны $\{-0.135, 0, -1.004\}$. Это означает, что поперечные размеры сгустков не оказывают значительного влияния на спектр переходного излучения. Дополнительное описание каждого из множителей в модели также приведено в [17]. Наглядный материал по расчету формфактора для случая переходного излучения равномерно модулированного пучка доступен по ссылке [23]. Приложение для моделирования автокорреляционной функции реализовано с помощью языка программирования Wolfram Language [24]. Параметры моделирования приведены в табл. 1.

В моделировании расстояние от центра мишени, совпадающей с началом системы координат (правой), до точки наблюдения спектра переход-

Таблица 1. Параметры экспериментов и моделирования

Наименование	Значение
Энергия электронов, МэВ	6.1
Частота макроимпульсов, Гц	8
Число сгустков в макроимпульсе m	$\sim 10^4$
Населенность сгустка	$\sim 10^8$
Частота ВЧ-поля ν_{RF}, ГГц	2.63
Длина электронного сгустка σ_z, мм	2.4
Размер мишени (гориз. × верт.), мм	300 × 200
Наклон мишени θ_0, град	27.4
Угол наблюдения θ_y, θ_x, град	45, 0
Расстояние между сгустками в пучке L, мм	114; 111.5
Гориз./верт. размер сгустка σ_x/σ_y, мм	1.7/0.85
Диапазон чувствительности детектора ν_{dmin}–ν_{dmax}, ГГц	11.76–60
Диапазон моделирования автокорреляционной функции по Δl, мм	–100–500
Диапазон интегрирования ν_1–ν_2, ГГц	0–65

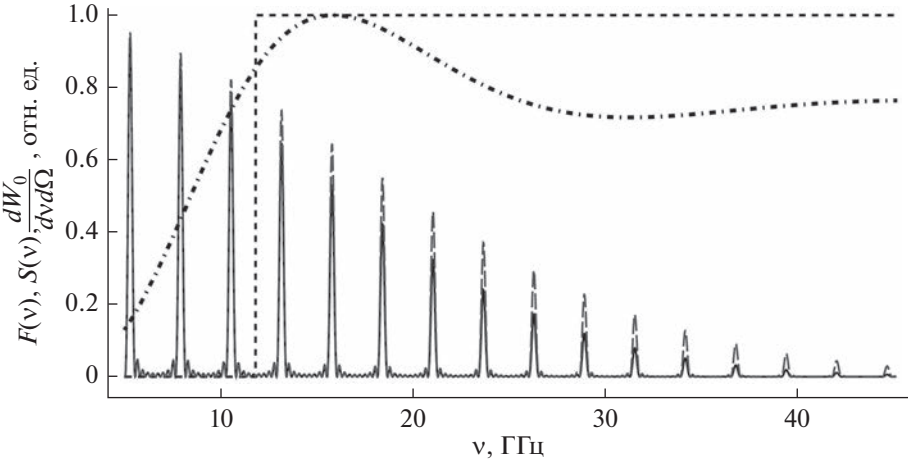

Рис. 2. Диапазон чувствительности детектора $S(\nu)$ (пунктир); форм-фактор последовательности $F(\nu)$ из 10 сгустков, расстояния между сгустками 114 мм при $\sigma_z = 2.4$ мм (сплошная линия) и 114 мм при $\sigma_z = 2$ мм (штриховая линия); нормированный спектр переходного излучения одного электрона для мишени конечных размеров (штрихпунктир).

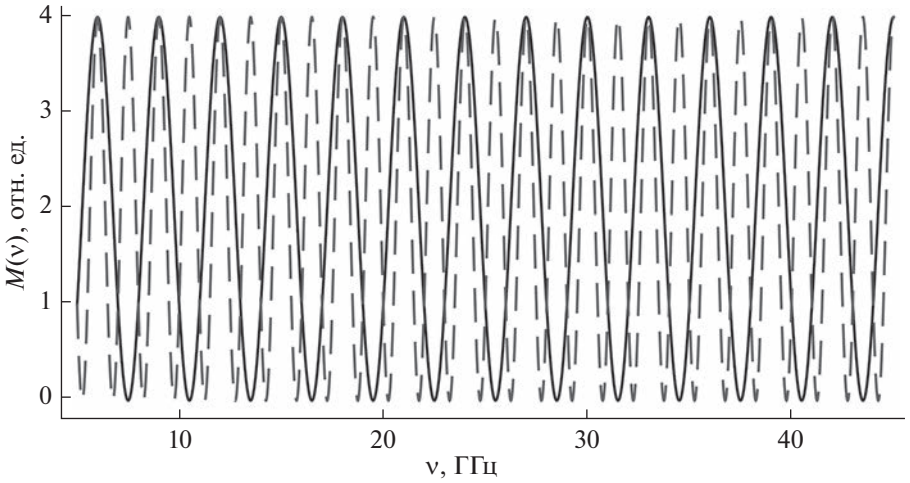

Рис. 3. Примеры интерференционных множителей для разных значений разности хода излучения: 100 мм (сплошная линия); 200 мм (штриховая линия).

ного излучения составляло 10 м, т.е. детектор расположен в дальней волновой зоне, что соответствует измеряемым характеристикам (подробнее об этом в [25]). Апертуру детектора не учитывали, т.е. полагали, что детектор точечный. Его чувствительность принимали равной единице в диапазоне от ν_{dmin} до ν_{dmax} 11.76–60 ГГц (рис. 2), где минимальное значение определяется диаметром запредельного волновода, а максимальное соответствует паспортному значению. В модели предполагали, что мишень абсолютно проводящая и имеет форму прямоугольного экрана. Так как мишень расположена симметрично относительно горизонтальной плоскости, в которой проводят измерения, переходное излучение содержит только горизонтальную компоненту поляризации. Соответственно, рассчитывали спектр излучения только этой компоненты. С целью ускорения вычислений полагали, что количество сгустков в пучке $m = 10$. При моделировании заряд был равномерно распределен по последовательности электронных сгустков в пучке, все сгустки были одинаковы по размеру. Считали, что электроны в сгустках подчиняются гауссовому распределению. Расстояние между двумя соседними сгустками в пучке соответствовало частоте поля ВЧ-системы ускорителя. В моделировании точка наблюдения располагалась под углом $\theta_y = 45°$ относительно траектории электронного пучка, где в эксперименте находилось зеркало. Как показано на рис. 1, максимум излучения в такой геометрии наблюдения соответствовал углу наклона мишени $\theta_0 = 27.4°$. Расчет этой зависимости проводили для частоты излучения 13.2 ГГц. Эта частота пучка микротрона является доминирующей при использовании запредельного волновода диаметром 15 мм, который выступает в качестве низкочастотного фильтра, что подтверждают более

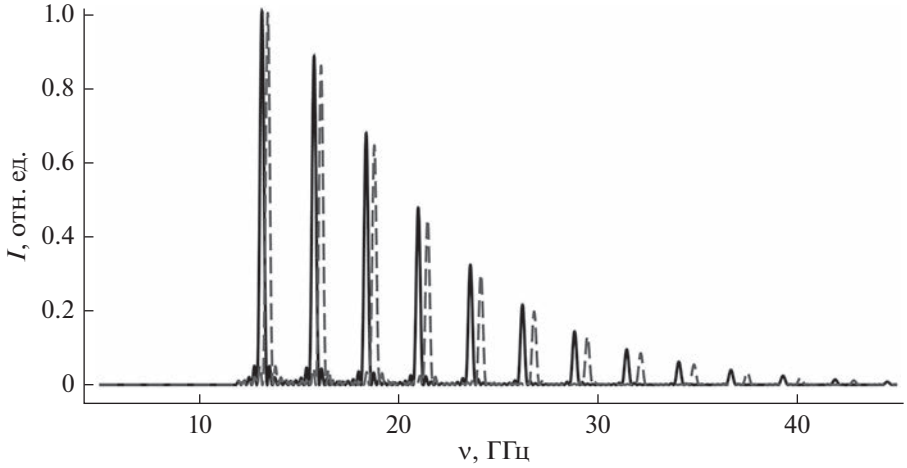

Рис. 4. Итоговый расчетный спектр переходного излучения пучка ($\sigma_z = 2.4$ мм), "видимый" детектором в заданном частотном диапазоне для разных расстояний между сгустками: 114 мм (сплошная линия); 111.5 мм (штриховая линия).

ранние измерения [8]. Добавим, что эта частота соответствует пятому порядку основной частоты $\nu_k = k\nu_{RF}$ ($k = 1, 2, ...$). Для сравнения зависимостей на рис. 1 экспериментальную кривую сдвинули по оси абсцисс до совпадения минимумов и по оси ординат из нее вычли пьедестал. Шаг зеркала в интерферометре в расчетах был равен 0.05 мм (шаг $\Delta l = 0.1$ мм). Диапазон моделирования автокорреляционной функции выбран в соответствии с диапазоном экспериментальных данных. Для сравнения с моделированием экспериментальные графики автокорреляционной функции сдвинули по оси ординат на среднее значение интенсивности сигнала, и по оси абсцисс – до совпадения основного максимума.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показано на рис. 2, изменение длины сгустка приводит к изменению относительной интенсивности пиков в спектре переходного излучения и сдвигу порога когерентности. На рис. 4 приведены итоговые спектры когерентного переходного излучения, полученные в расчетах для разных расстояний между сгустками длиной $\sigma_z = 2.4$ мм. Хорошо видно, что спектр переходного излучения представляет собой набор узких линий, относительные интенсивности которых в данных экспериментальных условиях преимущественно зависят от одночастичного спектра (т.е. размера мишени) и порога когерентности (т.е. длины сгустков). Учет размера мишени в моделировании незначительно влияет на интерферограмму, так как в условиях эксперимента размер мишени больше, чем эффективный радиус кулоновского поля электронов. На рис. 5 приведены для сравнения моделируемые и экспериментальная [7] автокорреляционные функции. Из рисунка видно, что сдвига подвижного зеркала на 150 мм (разность хода 300 мм) недостаточно для корректного сравнения, а значит более точного определения расстояния между сгустками. Позже были проведены измерения со сдвигом 300 мм. Новая измеренная автокорреляционная функция и моделируемые функции представлены на рис. 6. Сравнение показывает точное совпадение количества как основных (как на рис. 5), так и промежуточных пиков автокорреляционной функции в заданном диапазоне моделирования. Причина несовпадения количества промежуточных пиков на рис. 5 требует исследований. Однако, когда расстояние между электронными сгустками $L = 114$ мм, наблюдается смещение основных пиков вправо относительно экспериментальных данных. В то же время положение основных пиков моделируемой автокорреляционной функции более точно совпадает с данными измерений, когда расстояние между сгустками $L = 111.5$ мм. Отметим, что до этих измерений на микротроне ТПУ считали, что расстояние между сгустками, или частота ВЧ-поля ускорителя, не меняются и равны 114 мм и 2.63 ГГц соответственно. Данное изменение по сравнению с прошлыми измерениями, как выяснилось, связано с тем, что после замены катодного узла и резонатора, которая была сделана после и до проведения измерений, представленных на рис. 5 и 6, соответственно, появляется необходимость заново настраивать новый резонатор ВЧ-системы микротрона. Это и привело к изменению частоты ВЧ-поля. Другое расхождение результатов измерений и моделирования – малая по сравнению с экспериментом амплитуда пиков автокорреляционной функции – также требует дополнительного исследования. Итак, расстояние между сгустками $L = 114$ мм соответствует частоте $\nu_{RF} = 2.63$ ГГц, $L = 111.5$ мм – $\nu'_{RF} = 2.69$ ГГц. Тогда для пятого порядка излучения это смещение частоты ВЧ-поля приводит к сдвигу положения пика на $5(\nu'_{RF} - \nu_{RF}) = 0.3$ ГГц. Так как разре-

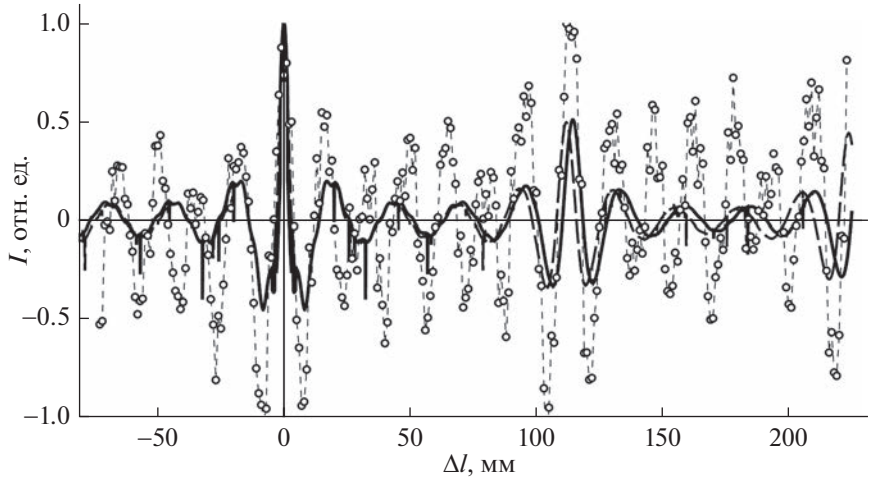

Рис. 5. Автокорреляционные функции переходного излучения, полученные в эксперименте [5] (символы, объединенные пунктирной линией) и при моделировании в интерферометре при $L = 114$ мм (сплошная линия) и 111.5 мм (штриховая линия).

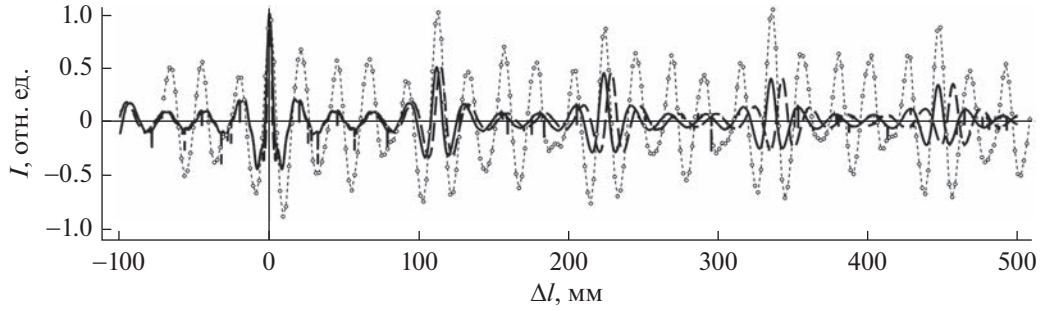

Рис. 6. Автокорреляционные функции переходного излучения, полученные в настоящем эксперименте (символы, объединенные пунктирной линией) и при моделировании в интерферометре при $L = 111.5$ мм (сплошная линия) и 114 мм (штриховая линия).

шение интерферометра оценивается как $\Delta\nu \sim c/2\delta = = 0.5$ ГГц, этот сдвиг положения пика практически не может быть экспериментально зафиксирован. Для этого требуется замена линейки шагового двигателя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты моделирования автокорреляционной функции на основе представленной математической модели показывают хорошее согласие с экспериментальными данными. На примере микротрона ТПУ еще раз подтверждена возможность использования разрабатываемого метода для диагностики временно́й структуры пучков заряженных частиц. Обнаруживаемые небольшие расхождения между моделью и данными эксперимента объясняются недостатком знания о точных характеристиках приборов и оборудования, а также параметров ускорителя в каждом конкретном эксперименте. Остро встает вопрос следующего этапа разработки – проведения нового эксперимента, основополагающей целью которого будет верификация метода с исключением любых “белых пятен” математической модели.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ТПУ, обеспечивающим повседневную работу высокопроизводительного кластера. Работа выполнена при поддержке ТПУ в рамках программы развития № Приоритет-2030-НИП/ИЗ-005-0000-2022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aryshev A., Ainsworth R., Aumeyr T., Bergamaschi M., Boogert S.T., Karataev P., Kieffer R., Kruchinin K., Lefevre T., Mazzoni S., Nevay L., Terunuma N., Urakawa J.* // J. Instrum. 2020. V. 15. № 1. P. P01020. https://doi.org/10.1088/1748-0221/15/01/P01020

2. *Mihalcea D., Bohn C.L., Happek U., Piot P.* // Phys. Rev. ST Accel. Beams. 2006. V. 9. P. 082801. https://doi.org/10.1103/PhysRevSTAB.9.082801
3. *Потылицын А.П., Резаев Р.О.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2006. № 3. С. 77.
4. *Внуков И.Е., Гопонов Ю.А., Лактионова С.А., Шатохин Р.А., Sumitani K., Takabayashi Y.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 6. С. 35. https://doi.org/10.31857/S1028096020060217
5. *Behrens C., Decker F.-J., Ding Y., Dolgashev V.A., Frisch J., Huang Z., Krejcik P., Loos H., Lutman A., Maxwell T. J., Turner J., Wang J., Wang M.-H., Welch J., Wu J.* // Nature Commun. 2014. V. 5. P. 3762. https://doi.org/10.1038/ncomms4762
6. *Berden G., Jamison S.P., MacLeod A.M., Gillespie W.A., Redlich B., van der Meer A.F.G.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 98. № 11. P. 114802. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.114802
7. *Науменко Г.А., Потылицын А.П., Каратаев П.В., Шипуля М.А., Блеко В.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106. Вып. 2. С. 115. https://doi.org/10.7868/S0370274X17140119
8. *Naumenko G., Potylitsyn A., Shevelev M., Karataev P., Shipulya M., Bleko V.* // J. Instrum. 2018. V. 13. № 4. P. C04008. https://doi.org/10.1088/1748-0221/13/04/C04007
9. *Martin D.H., Puplett E.* // Infrared Phys. 1970. V. 10. № 2. P. 105. https://doi.org/10.1016/0020-0891(70)90006-0
10. *Shkitov D.A., Naumenko G.A., Shevelev M.V., Potylitsyn A.P., Deng H., Wang. X.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2013. V. 7. № 4. P. 784. https://doi.org/10.1134/S102745101304037X
11. *Науменко Г.А., Потылицын А.П., Шевелев М.В., Шкитов Д.А., Попов Ю.А.* // Письма в ЭЧАЯ. 2021. Т. 18. № 2(234). С. 223.
12. *Shkitov D.A., Potylitsyn A.P., Aryshev A.S., Urakawa J.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 517. № 1. P. 012024. https://doi.org/10.1088/1742-6596/517/1/012024
13. *Antipov S., Jing C., Fedurin M., Gai W., Kanareykin A., Kusche K., Schoessow P., Yakimenko V., Zholents A.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. № 14. P. 144801. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.144801
14. *Marinelli A., Ratner D., Lutman A.A. et al.* // Nature Commun. 2015. V. 6. P. 6369. https://doi.org/10.1038/ncomms7369
15. *Piot P., Sun Y.-E., Maxwell T.J., Ruan J., Lumpkin A.H., Rihaoui M.M., Thurman-Keup R.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. № 26. P. 261501. https://doi.org/10.1063/1.3604017
16. *Shen Y., Yang Xi, Carr G.L., Hidaka Y., Murphy J.B., Wang X.* // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. № 20. P. 204801. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.204801
17. *Toktaganova M., Shkitov D., Shevelev M., Stuchebrov S.* // Proceed. RuPAC-2021, Alushta, Russia, 2021. P. 413. https://doi.org/10.18429/JACoW-RuPAC2021-WEPSC36
18. *Naumenko G.A., Potylitsyn A.P., Shevelev M.V., Shkitov D.A., Popov K.E., Vukolov A.V.* // JETP Lett. 2020. V. 111. Iss. 5. P. 255. https://doi.org/10.1134/S0021364020050094
19. *Karataev P., Naumenko G., Potylitsyn A., Shevelev M., Artyomov K.* // Results Phys. 2022. V. 33. P. 105079. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.105079
20. *Shkitov D.A.* // Proceed. RuPAC-2018, Protvino, Russia, 2018. P. 510. https://doi.org/10.18429/JACoW-RUPAC2018-THPSC56
21. *Karlovets D.V., Potylitsyn A.P.* // Phys. Lett. A. 2009. V. 373. № 22. P. 1988. https://doi.org/10.1016/j.physleta.2009.03.060
22. *Naumenko G.A.* // Adv. Mater. Res. 2015. V. 1084. P. 138. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1084.138
23. Coherent Transition Radiation from Bunches of Charged Particles. 2020. http://demonstrations.wolfram.com/CoherentTransitionRadiationFromBunchesOfChargedParticles/. Cited 30 June 2022.
24. Wolfram Language. 2022. https://www.wolfram.com/language. Cited 10 June 2022.
25. *Калинин Б.Н., Науменко Г.А., Потылицын А.П., Саруев Г.А., Сухих Л.Г., Ча В.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 84. Вып. 3. С. 136.

Comparison of the Results of Simulation and Measurements of Interferograms of Coherent Transition Radiation

D. A. Shkitov[1, *], M. M. Toktaganova[1, **], G. A. Naumenko[1], M. V. Shevelev[1]

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

**e-mail: shkitovda@tpu.ru*

***e-mail: mmt8@tpu.ru*

The results of a comparison of the autocorrelation functions of coherent transition radiation obtained experimentally on the microtron of the Tomsk Polytechnic University and by simulation methods are presented. The conditions of the experiment and the mathematical basis of the simulation are described in detail. Comparison of experimental and simulated data have shown good agreement. It is demonstrated that the autocorrelation function of the transition radiation depends on the temporal structure of the electron beam and can be used as a precision method for measuring the delay time between electron bunches.

Keywords: autocorrelation function, interferometer, bunch trains, beam diagnostics, coherent radiation, microtron.

УДК 537.534.9

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ АТОМОВ ВОДОРОДА, ОТРАЖЕННЫХ ОТ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА

© 2023 г. В. С. Михайлов[a], *, П. Ю. Бабенко[a], Д. С. Тенсин[a], А. Н. Зиновьев[a]

[a]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: chiro@bk.ru

Поступила в редакцию 26.06.2022 г.
После доработки 20.08.2022 г.
Принята к публикации 20.08.2022 г.

С помощью компьютерного моделирования рассчитаны энергетические спектры и угловые распределения отраженных частиц при бомбардировке поверхности вольфрама атомами водорода и дейтерия с энергией 0.1–10 кэВ. Предложена модель, качественно объясняющая основные закономерности поведения спектров. Установлено подобие энергетических спектров при бомбардировке атомами водорода и дейтерия при одинаковых скоростях соударения. Угловое распределение отраженных частиц носит универсальный характер в широком диапазоне значений начальной энергии бомбардирующих атомов.

Ключевые слова: взаимодействие плазма–стенка, рассеяние ионов водорода и дейтерия, вольфрам, поверхность, энергетические спектры, угловые распределения.

DOI: 10.31857/S1028096023020061, **EDN:** DSHLUP

ВВЕДЕНИЕ

Процессы торможения частиц в веществе и отражение частиц от поверхности, как правило, описываются в рамках единой модели. Для этого применяют различные методы компьютерного моделирования, позволяющие рассчитать коэффициенты отражения частиц от поверхности, в том числе от материалов, перспективных для использования в качестве первой стенки токамака-реактора [1], пробеги и пространственные распределения имплантированных ионов [2], энерговыделение при торможении частиц [3], распыление при бомбардировке поверхности пучками ионов и атомов. Описание ситуации с рассеянием частиц на поверхности можно найти в монографиях [4–8].

При анализе происходящих процессов особенно важна информация о потенциалах взаимодействия и тормозных потерях частиц. Как правило, используют потенциалы, описывающие рассеяние частиц в газовой фазе. Сравнение экспериментальных данных с теорией позволило установить хорошее согласие результатов расчетов потенциалов в приближении теории функционала плотности с экспериментом [9]. Как показано в [10], если в эти потенциалы включить спектроскопическую информацию о параметрах притягивающей ямы в потенциале, то можно с удовлетворительной точностью рассчитать ядерные тормозные способности. Имеющаяся информация об электронных тормозных способностях характеризуется большим разбросом экспериментальных данных [11]. В [12] было показано, что при энергии менее 10 кэВ целесообразно применять значение электронной тормозной способности на единицу длины траектории, что позволяет учесть влияние многократности рассеяния на измеряемую величину и существенно уменьшить разброс экспериментальных данных.

Экспериментальные исследования рассеяния протонов на поверхности металлов проводили в [13–18]. Изучение энергетических спектров обратно рассеянных поверхностью частиц, как показано в [19], позволяет уточнить информацию о потенциале взаимодействия.

Выбор в качестве объекта исследования рассеяния изотопов водорода на вольфраме связан также с потребностями исследований взаимодействия плазма–стенка. Вольфрам рассматривают в качестве перспективного материала для дивертора токамака-реактора ИТЭР. Взаимодействие высокотемпературной плазмы с поверхностью дивертора является открытой для изучения проблемой [20]. Для корректного моделирования параметров плазмы необходимо хорошо знать граничные условия в пристеночной области. Полученные данные об энергетических спектрах и угловых распределениях отраженных частиц могут быть полезны для анализа поступления быстрых частиц водорода в плазму и для диагностики

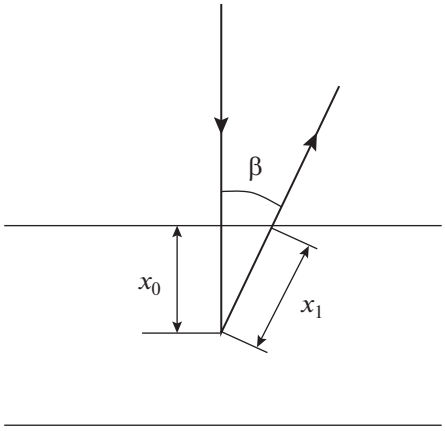

Рис. 1. Схема рассеяния частицы твердым телом.

нейтральных частиц, покидающих плазму. Все это позволит более точно строить модели плазменных процессов во всем объеме реактора.

МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Разработанный код [21] позволяет описать рассеяние бомбардирующих частиц при взаимодействии с твердым телом. Траекторию налетающей частицы в твердом теле рассматривают в приближении парных столкновений. В этом приближении рассеяние частиц в твердом теле представляют в виде последовательности парных соударений с атомами твердого тела. Траекторию движения частицы заменяют асимптотами траектории. Применимость приближения нарушается при энергии соударения ниже 50 эВ. При моделировании рассеяния на поликристаллической мишени учитывают наличие ближнего порядка. Задают кластер атомов, случайно ориентированный в пространстве. Поверхность определяют, как случайный срез первоначального кластера. Поверхность становится шероховатой с величиной неровности порядка постоянной решетки. Расстояние между атомами определяют из плотности мишени. При последующем соударении ориентация кластера в пространстве разыгрывается заново. Учитываются тепловые колебания атомов мишени. В настоящей работе вычисления проводили для комнатной температуры.

При расчетах использован потенциал, полученный в приближении теории функционала плотности с коррекцией глубины потенциальной ямы [10]. Коррекцию проводили с учетом спектроскопических данных о глубине ямы и положении минимума потенциальной энергии. Как было показано в [22], различие потенциалов для разных изотопов водорода невелико.

Для потерь энергии, связанных с торможением протонов, использована экстраполяция экспериментальных данных [11, 23]:

$$\frac{dE}{dx} = 2.858\left(\frac{E}{M_1}\right)^{0.489}\left(1 + 0.004\frac{E}{M_1}\right),$$

где E – энергия бомбардирующей частицы [кэВ], M_1 – ее масса, а dE/dx – тормозная потеря [эВ/Å]. В аппроксимации использовано равенство тормозных способностей для разных изотопов при одинаковых скоростях налетающих частиц.

Многократный запуск частиц позволяет набрать необходимую статистику при описании спектра рассеянных атомов для различных углов. Характерная статистика в расчетах составляет 5×10^7 частиц.

МОДЕЛЬ ОПИСАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ РАССЕЯННЫХ ЧАСТИЦ

Как показано на рис. 1, пучок частиц был направлен перпендикулярно поверхности мишени. Изучали энергетический спектр частиц для заданного угла рассеяния β, а также спектр, проинтегрированный по всем углам вылета, и угловое распределение вылетевших частиц.

Для описания спектров частиц рассмотрим упрощенную модель, предполагая, что на участке x_0 происходит торможение частиц, в конце отрезка x_0 – рассеяние на угол θ, а затем пучок частиц тормозится на участке x_1. В предлагаемой модели происходит замена веера частиц, рассеявшихся на первом и втором участках некоторой средней траектории, что приводит к погрешностям, связанным с неполным учетом многократного рассеяния.

Рассмотрим энергетический спектр частиц, вылетевших под углом β с энергией E. Начальная энергия E_0. Энергия пика однократного рассеяния E_p при рассеянии частицы на угол $\theta = 180° - \beta$ определяется формулой:

$$\frac{E_p}{E_0} = \left[\frac{M_1}{M_1 + M_2}\right]^2\left(\cos\theta \pm \left\{\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2 - \sin^2\theta\right\}^{\frac{1}{2}}\right)^2, \quad (1)$$

здесь M_1 – масса частицы снаряда, M_2 – атомная масса мишени. В рассматриваемом случае, когда $M_1 < M_2$, в формуле (1) нужно брать знак плюс. Значение E_p определяет положение в спектре пика, связанного с рассеянием на атомах поверхности. Очевидно, что этот пик смещается при изменении массы изотопа.

При прохождении пучка на участках x_0 и x_1 ослабляется его начальная интенсивность вследствие рассеяния частиц. Убыль числа частиц описывается выражением:

$$\frac{dN}{dx} = -n_{\text{target}}\sigma_{\text{tr}}(E(x))N(x),$$

где σ_{tr} – транспортное сечение, n_{target} – плотность мишени. Для текущей плотности пучка получаем выражение:

$$\frac{N(x)}{N_0} = F(x) = \exp\left\{-n_{\text{target}}\int_0^x \sigma_{\text{tr}}(E(x_0))dx\right\}.$$

Здесь N_0 – начальная интенсивность пучка, $x = x_0 + x_1$ – пройденное частицей расстояние. С учетом многократности рассеяния среднее расстояние, пройденное частицей, больше, чем проективный пробег. Зависимость соответствующей поправки от энергии частиц была рассмотрена в [12]. Будем называть функцию $F(x)$ фактором ослабления интенсивности пучка.

Если ΔE – энергетическое разрешение анализатора частиц, то число рассеянных частиц под углом θ, вылетевших в телесный угол $d\Omega$ и попавших в интервал ΔE, равно:

$$\frac{d^2N}{dEd\Omega}\Delta E = N_0F(x)\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, E(x_0))n_{\text{target}}\frac{dx_0}{dx}\frac{dx}{dE}\Delta E,$$

где $d\sigma/d\Omega(\theta, E(x_0))$ – дифференциальное сечение рассеяния для угла θ и энергии частицы, прошедшей расстояние x_0.

При описании энергетического спектра частиц, вылетевших под определенным углом, будем использовать величину:

$$P(\theta, E) = \frac{1}{N_0}\frac{d^2N(\theta, E)}{dEd\Omega}\Delta E 2\pi\sin\theta\Delta\theta,$$

$\Delta E = 0.01E_0$, $\Delta\theta = 5°$. Число частиц, вылетевших в верхнюю полусферу P_1, равно:

$$P_1(E) = \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi}\frac{1}{N_0}\frac{d^2N(\theta, E)}{dEd\Omega}\Delta E 2\pi\sin\theta d\theta.$$

При рассмотрении угловых распределений будем использовать величину $Y(\theta)$:

$$Y(\theta) = 2\pi\sin\theta\int_0^{E_0}\frac{d^2N(\theta, E)}{dEd\Omega}dE.$$

Без учета поправок на многократность рассеяния производная $dx_0/dx = 1/[1 + 1/\cos(\beta)]$. Электронная тормозная способность аппроксимируется функцией $dE/dx = AE^{\alpha}$, а $dx/dE = (1/A)E^{-\alpha}$. Тогда энергия частицы, прошедшей путь x, может быть рассчитана как

$$E(x) = \left\{-A(1-\alpha)x + E_0^{1-\alpha}\right\}^{\frac{1}{1-\alpha}}. \qquad (2)$$

Таким образом, длина траектории частицы в твердом теле связана с энергией вылетевшей частицы соотношением (2). Используя это соотношение, можно также рассчитать энергию частицы $E(x_0)$ для точки поворота траектории, а далее, зная величину $E(x_0)$, вычислить сечение рассеяния.

Рассмотрим, что предсказывает предложенная модель, учитывая ее приближенный характер. При энергии E_p должен наблюдаться пик, связанный с рассеянием атомов на поверхностном монослое. При уменьшении энергии отраженной частицы E интенсивность спектра сначала должна расти, так как функция dx/dE растет при уменьшении E. Уменьшение энергии E соответствует более глубокому проникновению частицы. Уменьшается энергия частицы $E(x_0)$ в конце отрезка x_0, и растет сечение рассеяния. При увеличении угла β длина отрезка x_0 уменьшается, если фиксирована длина траектории. Значение энергии $E(x_0)$ приближается к начальному значению энергии E_0, и, следовательно, наклон спектра должен уменьшаться, так как уменьшается рост сечения рассеяния. Далее фактор ослабления интенсивности пучка приведет к падению интенсивности спектра, и в нем будет наблюдаться широкий максимум. С уменьшением начальной энергии E_0 транспортное сечение растет, следовательно, пик будет смещаться к большим значениям энергии E. Значения функции ослабления не зависят от угла рассеяния, и можно ожидать подобие спектров для разных углов.

Угловая зависимость частиц, вылетевших под углом β, будет пропорциональна $\sin\beta\cos\beta$. Первый член отражает увеличение телесного угла сбора частиц при росте β, а второй – уменьшение отрезка x_0, где происходит рассеяние частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Энергетические спектры отраженных частиц

На рис. 2 представлены спектры отраженных частиц при бомбардировке поверхности вольфрама протонами с различной начальной энергией E_0 в зависимости от энергии вылетевших частиц. Спектры просуммированы по всем углам вылета. Как видно из рисунка, наблюдается пик, связанный с рассеянием на первом монослое. Он особенно выражен в случае малых значений начальной энергии E_0. Как и предсказывает предложенная модель, в спектре наблюдается максимум, который сдвигается при уменьшении начальной энергии вправо, что связано с ростом сечений рассеяния при уменьшении начальной энергии E_0 и, соответственно, с увеличением роли фактора ослабления пучка частиц $F(x)$.

Рассеяние атомов водорода и дейтерия описывается практически одинаковыми потенциалами, а потери энергии при торможении зависят от скорости. На рис. 3 приведены для сравнения энергетические спектры в случаях бомбардировки по-

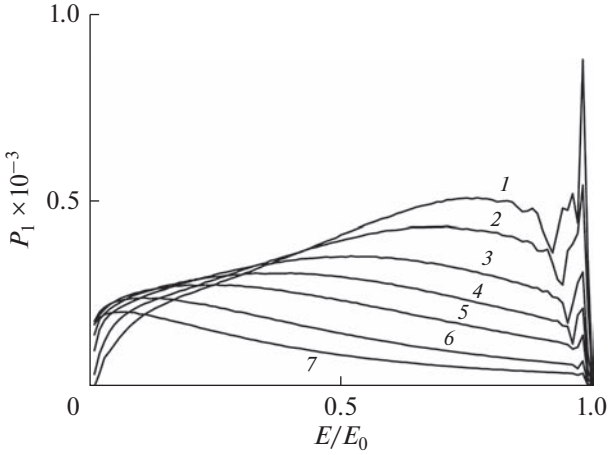

Рис. 2. Зависимость числа частиц от энергии отраженной частицы при бомбардировке атомами водорода поверхности вольфрама с начальной энергией: 0.1 (*1*); 0.2 (*2*); 0.5 (*3*); 1 (*4*); 2 (*5*); 5 (*6*); 10 кэВ (*7*).

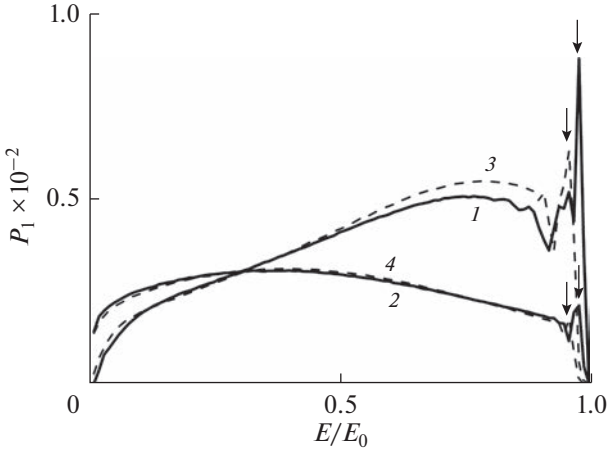

Рис. 3. Сопоставление энергетических спектров отраженных атомов водорода (сплошные линии *1* и *2*) и дейтерия (штриховые линии *3* и *4*) при бомбардировке поверхности вольфрама и одинаковых скоростях налетающих частиц с энергией: 0.1 (*1*); 1 (*2*); 0.2 (*3*); 2 кэВ (*4*). Стрелками показано положение пика однократного рассеяния.

верхности атомами с одинаковыми скоростями. Как видно из рисунка, спектры практически совпадают. Наблюдается лишь отличие в интенсивности поверхностного пика, положение которого совпадает с расчетом по формуле (1).

Зависимость энергетического спектра отраженных частиц от угла вылета

Соответствующие спектры приведены на рис. 4. Рассмотрим случай рассеяния протона с энергией 10 кэВ на поверхности вольфрама. Как видно из рис. 4а, при углах вылета 30°–60° наблюдается рост зависимости, предсказанный моделью и связанный с увеличением dx/dE и сечения рассеянии вследствие уменьшения энергии частицы при торможении. Поясним, что бóльшая потеря энергии соответствует более глубокому прохождению начального потока, т.е. увеличению отрезка x_0. Предлагаемая модель рассматривает на начальном и выходящем участках пути частиц в веществе пучок как некоторый веер траекторий; линия, показанная на рис. 1, соответствует некоторой средней траектории. Как видно из рис. 4а, предсказание модели о подобии спектров для разных углов вылета выполняется только в небольшом диапазоне углов 30°–45°, при увеличении угла β, как предсказано моделью, наклон спектра уменьшается. При $\beta > 80°$ наклон спектра практически исчезает, хотя модель это не предполагает. Это означает, что предлагаемая модель нуждается в коррекции с учетом многократности рассеяния.

При понижении начальной энергии (рис. 4а–4ж) наблюдается смещение широкого пика в спектре из-за возрастания роли фактора ослабления пучка, характер спектра также меняется в зависимости от угла вылета частицы. Видно, что ослабление пучка зависит от угла вылета, и оно сильнее сказывается при приближении угла вылета к поверхности.

Сопоставление с экспериментом

К сожалению, в случае рассеяния на вольфраме спектры измерены лишь для заряженной компоненты вылетевших частиц, в то время как при рассматриваемых значениях энергии в спектре доминирует нейтральная компонента [24]. Имеются экспериментальные данные для рассеяния атомов водорода на золоте [25]. В этом случае расчет с использованием предложенной программы дает хорошее согласие с экспериментом [26]. Золото и вольфрам имеют близкие атомные номера и массы, что означает подобие потенциалов взаимодействия и, соответственно, сечений рассеяния. Обе мишени металлические, а это означает подобие зависимости электронных тормозных потерь от энергии.

Расчеты и эксперимент нормированы при энергии 7 кэВ. Как видно из рис. 5, имеется неплохое согласие в диапазоне энергии отраженных частиц 2–8 кэВ для всех представленных углов β.

Угловое распределение

Как видно из рис. 6, в широком диапазоне значений начальной энергии 0.1–10 кэВ данные описываются универсальным распределением, которое близко к зависимости $\sin\beta\cos\beta$, предсказываемой предложенной моделью. Имеется согласие с экспериментальными данными об угло-

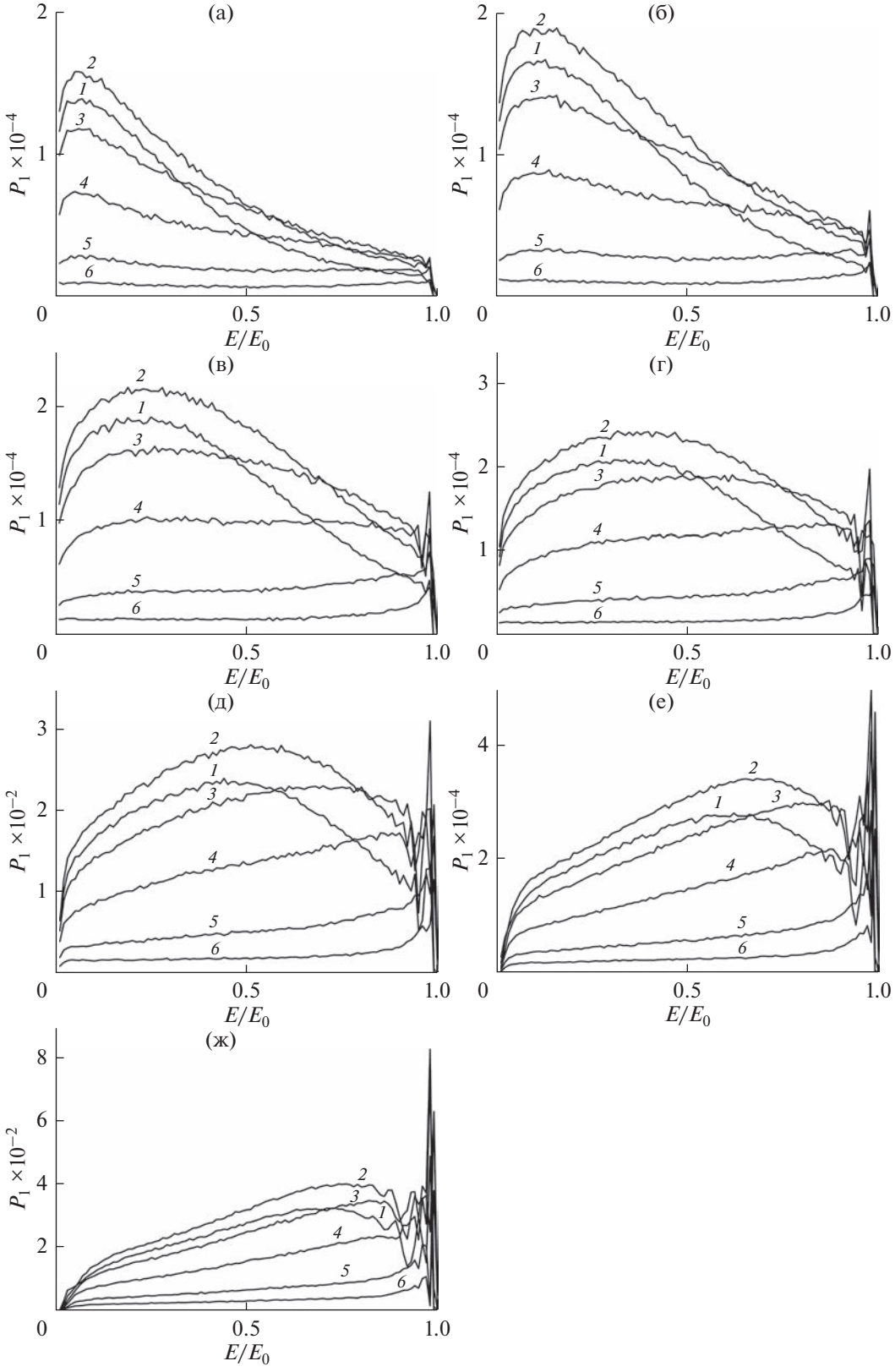

Рис. 4. Энергетические спектры отраженных частиц при бомбардировке атомами водорода поверхности вольфрама с начальной энергией E_0 = 10 (а), 5 (б), 2 (в), 1 (г), 0.5 (д), 0.2 (е), 0.1 кэВ (ж) и углов вылета β: 30° (*1*); 45° (*2*); 60° (*3*); 70° (*4*); 80° (*5*); 85° (*6*).

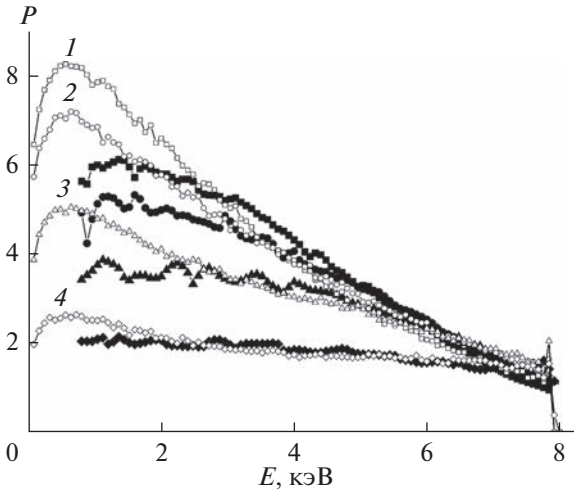

Рис. 5. Сравнение расчетных энергетических спектров в случае бомбардировки атомами водорода с энергией 8 кэВ поверхности вольфрама (пустые символы) и экспериментальных данных в случае столкновения атомов водорода с золотом (закрашенные символы). Угол вылета β: 45° (*1*); 55° (*2*); 65° (*3*); 75° (*4*).

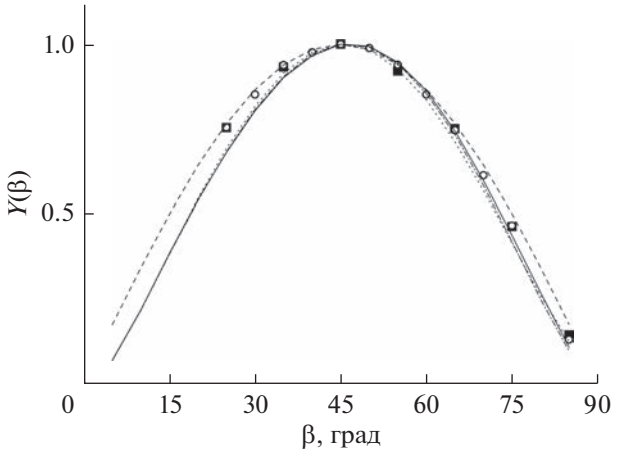

Рис. 6. Зависимость числа вылетевших частиц от угла β: данные расчета для энергии 0.1 (пунктир), 1 (штрихпунктир), 10 кэВ (сплошная линия); экспериментальные данные в случае рассеяния атомов водорода на Au для 5 (квадраты) и 8 кэВ (кружки). Показана предсказанная моделью зависимость $\sin\beta\cos\beta$ (штриховая линия). Данные нормированы при угле $\beta = 45°$.

вом распределении частиц в случае рассеяния атомов водорода на золоте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены расчеты энергетических спектров и угловых распределений отраженных частиц при бомбардировке поверхности вольфрама пучками атомов водорода и дейтерия в широком диапазоне значений начальной энергии 0.1–10 кэВ.

Показано подобие спектров при бомбардировке атомами водорода и дейтерия с одинаковыми скоростями. Угловая зависимость вылетевших частиц практически не зависит от начальной энергии и близка к распределению, описываемому функций $F(\theta) = A\sin\beta\cos\beta$.

Предложена модель доминирования одного столкновения при рассеянии на большой угол, которая позволила качественно предсказать ряд наблюдаемых зависимостей и, в частности, появление максимума в энергетическом спектре и его сдвиг при изменении начальной энергии. Для объяснения наблюдаемой угловой зависимости модель нуждается в коррекции, более полно учитывающей многократное рассеяние.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-22-20081), а также Санкт-Петербургского научного фонда (грант в соответствии с соглашением от 14 апреля 2022 г. № 22/2022).

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Meluzova D.S., Babenko P.Yu., Shergin A.P., Nordlund K., Zinoviev A.N.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2019. V. 460. P. 4. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.03.037
2. *Мелузова Д.С., Бабенко П.Ю., Шергин А.П., Зиновьев А.Н.* // Журн. техн. физики. 2020. Т. 90. Вып. 1. С. 155. https://doi.org/10.21883/JTF.2020.01.48678.89-19
3. *Мелузова Д.С., Бабенко П.Ю., Миронов М.И., Михайлов В.С., Шергин А.П., Зиновьев А.Н.* // Письма в журн. техн. физики. 2019. Т. 45. Вып. 11. С. 51. https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.11.47827.17771
4. *Экштайн В.* Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела. М.: Мир, 1995. 321 с.
5. *Курнаев В.А., Машкова Е.С., Молчанов В.А.* Отражение легких ионов от поверхности твердого тела. М.: Энергоатомиздат, 1985. 192 с.
6. *Sigmund P.* Particle Penetration and Radiation Effects. N.Y.: Springer, 2014. 603 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05564-0
7. *Shevelko V., Tawara H.* Atomic Processes in Basic and Applied Physics. Berlin: Springer, 2012. 498 p. https://doi.org/10.1007/978-3-642-25569-4
8. *Евстифеев В.В.* Взаимодействие заряженных частиц с поверхностью твердого тела. Пенза: Изд-во ПГУ, 2017. 258 с.
9. *Zinoviev A.N., Nordlund K.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2017. V. 406. P. 511. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.03.047
10. *Zinoviev A.N., Babenko P.Yu., Nordlund K.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2021. V. 508. P. 10. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2021.10.001

11. *Paul H.* NDS – data base. https://www-nds.iaea.org.
12. *Зиновьев А.Н., Бабенко П.Ю.* // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. Вып. 9. С. 603. https://doi.org/10.31857/S1234567822090105
13. *Bruckner B., Wolf P.M., Bauer P., Primetzhofer D.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2021. V. 489. P. 82. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.08.005
14. *Markin S.N., Primetzhofer D., Spitz M., Bauer P.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. № 20. P. 205105. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.205105
15. *Markin S.N., Primetzhofer D., Prusa S., Brunmayr M., Kowarik G., Aumayr F., Bauer P.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. № 19. P. 195122. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.195122
16. *Moro M.V., Wolf P.M., Bruckner B., Munnik F., Heller R., Bauer P., Primetzhofer D.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2021. V. 498. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2021.04.010
17. *Primetzhofer D.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. № 9. P. 094102. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.094102
18. *Zeb M.A., Kohanoff J., Sanchez-Portal D., Arnau A., Juaristi J.I., Artacho E.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. № 22. P. 225504. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.225504
19. *Bruckner B., Strapko T., Sortica M.A., Bauer P., Primetzhofer D.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2020. V. 470. P. 21. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.02.018
20. *Babenko P.Yu., Mironov M.I., Mikhailov V.S., Zinoviev A.N.* // Plasma Phys. Control. Fusion. 2020. V. 62. P. 045020. https://doi.org/10.1088/1361-6587/ab7943
21. *Мелузова Д.С., Бабенко П.Ю., Шергин А.П., Зиновьев А.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 4. С. 74. https://doi.org/10.1134/S0207352819040127
22. *Мелузова Д.С., Бабенко П.Ю., Шергин А.П., Зиновьев А.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 7. С. 98. https://doi.org/10.31857/S1028096020070146
23. *Ziegler J.F., Biersack J.P.* SRIM. http://www.srim.org.
24. *Eckstein W., Matschke F.E.P* // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. № 8. P. 3231. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.14.3231
25. *Verbeek H., Eckstein W., Bhattacharya R.S.* // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. № 3. P. 1783. https://doi.org/10.1063/1.327740
26. *Бабенко П.Ю., Зиновьев А.Н., Михайлов В.С., Тенсин Д.С., Шергин А.П.* // Письма в журн. техн. физики. 2022. Т. 48. Вып. 14. С. 10. https://doi.org/10.21883/0000000000

Energy Spectra of Hydrogen Atoms Reflected from a Tungsten Surface

V. S. Mikhailov[1, *], P. Yu. Babenko[1], D. S. Tensin[1], A. N. Zinoviev[1]

[1]Ioffe Institute RAS, St. Petersburg, 194021 Russia

**e-mail: chiro@bk.ru*

Computer simulations were used to calculate the energy spectra and angular distributions of reflected particles during bombardment of the tungsten surface with hydrogen and deuterium atoms with energies of 0.1–10 keV. A model was proposed that qualitatively explained the main regularities in the behavior of the spectra. The similarity of the energy spectra upon bombardment by hydrogen and deuterium atoms at the same collision velocities has been established. The angular distribution of reflected particles was universal in a wide range of initial energies of the bombarding atoms.

Keywords: plasma–wall interaction, hydrogen and deuterium ion scattering, tungsten, surface, energy spectra, angular distributions.

УДК 54.061:546.791

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ УРАНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ЯДЕРНОЙ КРИМИНАЛИСТИКИ

© 2023 г. А. В. Жуков[a, b, *], А. В. Кучкин[a, **], К. Д. Жижин[a], А. С. Бабенко[a], Ю. А. Комаров[a], В. А. Стебельков[a]

[a] *НП "Лаборатория анализа микрочастиц", Москва, 117218 Россия*

[b] *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия*

**e-mail: a.zhukov@lma.su*

***e-mail: a.kuchkin@lma.su*

Поступила в редакцию 21.04.2022 г.
После доработки 16.06.2022 г.
Принята к публикации 16.06.2022 г.

Представлен оптимальный алгоритм исследования неизвестных образцов твердых урансодержащих материалов и получения максимально возможной информации об их сходстве–различии, о технологии их производства и возможном источнике происхождения для целей ядерной судебной экспертизы. Проанализированы результаты исследования физических характеристик, изотопного, элементного и фазового состава, морфологии и других параметров образцов материалов, полученных Лабораторией в ходе участия в международном эксперименте CMX5 (Collaborative Materials Exercise 5), организованном Международной технической рабочей группой по ядерной криминалистике.

Ключевые слова: ядерное топливо, ядерная судебная экспертиза, CMX-5, альфа-авторадиография, изотопный состав, элементный состав, фазовый состав, морфология поверхности, микроструктура.

DOI: 10.31857/S1028096023020164, **EDN:** DTPRQH

ВВЕДЕНИЕ

Ядерная криминалистика, включая ядерную судебную экспертизу, развивается как раздел криминалистической науки, направленный на расследование инцидентов, связанных с незаконным оборотом ядерных и других радиоактивных материалов, и установление происхождения этих материалов [1–4]. Для этого выявляют особенности конкретного материала, так называемые сигнатуры (физические характеристики, элементный и фазовый состав, изотопный состав, морфологию и другие параметры), которые помогают раскрыть историю его происхождения [5–9]. В ходе расследования важно, как можно быстрее получить максимально возможную достоверную информацию о материале.

Основной характеристикой радиоактивных материалов в ядерной судебной экспертизе является изотопный состав. В частности, для урансодержащих материалов отношение изотопов $^{235}U/^{238}U$ позволяет определить уровень обогащения урана – например, природный, низко- или высокообогащенный уран [1, 2, 4, 10, 11]. Уровень обогащения урана отражается во многих законодательных актах и нормативных документах и зачастую является критерием легальности использования материала. Другие изотопы урана – ^{234}U и ^{236}U – также несут значимую информацию о материале.

Для изотопного анализа урана помимо гамма-спектрометрии и термоионизационной масс-спектрометрии все чаще применяется масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой [4, 11–14]. Мощным инструментом анализа твердых образцов является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой с лазерной абляцией [15, 16].

Важным, а если на месте инцидента обнаруживаются только следы материалов, то и единственным источником информации о преступлении являются частицы микронных и субмикронных размеров, изучить которые позволяет растровая электронная микроскопия с системой микроанализа и масс-спектрометрия вторичных ионов. Точность определения элементного состава материала микрочастиц может иметь решающее значение [17]. Применение альфа-авторадиографии позволяет выявить следы радиоактивного мате-

риала [18], а также установить неоднородности в структуре твердого радиоактивного материала [5]. Правильная интерпретация экспериментальных данных и окончательные выводы судебной экспертизы зависят от качества аналитических результатов.

С целью повышения способности лабораторий ядерной судебной экспертизы предоставлять высококачественные данные, а также для выявления и обмена лучшими аналитическими решениями Международная техническая рабочая группа по ядерной криминалистике регулярно организует международные эксперименты со сравнением результатов (Collaborative Materials Exercise – CMX) исследования ядерных радиоактивных материалов [4, 12, 19].

Эксперимент CMX-5 был организован как часть расследования инцидента с незаконным оборотом ядерного материала [20]. В нем приняли участие 21 лаборатория из разных стран мира и одной международной организации – Европейской комиссии по атомной энергии. В эксперименте участвовали практически все лаборатории мира, развивающие ядерную криминалистику как одно из направлений своей деятельности.

Эксперимент по своей сути представлял собой имитацию судебной экспертизы ядерных радиоактивных материалов. В его ходе участвующие лаборатории выполнили аналитические исследования двух образцов урансодержащих материалов, изъятых по сценарию эксперимента в процессе уголовного расследования инцидента с ядерными материалами.

Одинаковые по форме и составу образцы были направлены в каждую лабораторию для проведения анализа элементного, изотопного, фазового составов, содержания микроэлементов, морфологических характеристик и других свойств. Лаборатории должны были предоставить отчеты об исследованиях в течение 24 ч, одной недели и двух месяцев после начала эксперимента и ответить на вопросы “следствия”, опираясь на полученные результаты. Кроме того, участвующие лаборатории также должны были соблюдать требования обращения с представленными в их распоряжение образцами как с вещественными доказательствами.

Целью работы было описание оптимального алгоритма исследования неизвестных образцов твердых урансодержащих материалов и получение максимально возможной информации о них. Проанализированы результаты, полученные Лабораторией в ходе международного эксперимента CMX-5, имитирующего ядерную судебную экспертизу в процессе расследования радиологического преступления.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для анализа

После окончания эксперимента CMX-5 участникам была предоставлена подробная информация о подготовке образцов [21]. Данная информация позволяет объективно оценить результаты, полученные каждой лабораторией.

Образцы А и Б были специально произведены для эксперимента CMX-5 Исследовательским центром Кадараш Комиссариата по атомной и альтернативным видам энергии (Франция). Они обладали как схожими, так и различающимися характеристиками – физическими параметрами, элементным составом, технологическими стадиями процесса производства.

Образцы представляли собой таблетки керамического уранового топлива на основе диоксида урана. В качестве исходного материала для приготовления таблеток А и Б использовали низкообогащенный (относительное содержание $^{235}U/U$ на уровне 4.3%) и обедненный (относительное содержание $^{235}U/U$ на уровне 0.3%) порошки диоксида урана. Порошок низкообогащенного диоксида урана ($^{235}U/U = 4.3\%$) был приготовлен из двух порошков, содержащих 4.2 и 4.5% ^{235}U, смешанных в пропорции 67/33.

Все исходные порошки диоксида урана были получены гидролизом гексафторида урана водой до уранилфторида с последующим восстановлением диоксида урана. В качестве примесного макрокомпонента был использован оксид алюминия. Образцы А и Б были изготовлены на двух различных производственных линиях с применением двух различных процессов производства. В рамках контроля качества производства таблеток организаторами был проведен анализ усредненного изотопного состава полученных таблеток методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Было подготовлено по три препарата каждой таблетки. Физические характеристики, морфологические параметры таблеток и результаты анализа приведены в табл. 1. Всего был подготовлен 21 идентичный экземпляр каждого образца, которые были разосланы по всему миру в лаборатории, принимающие участие в эксперименте.

Таблица 1. Характеристики образцов

Физические характеристики, морфологические параметры		
Параметр	Образец А	Образец Б
Форма	Наличие сферической лунки и фаски на верхней поверхности таблетки, финишное фрезерование диаметра	Отсутствие лунки и фаски на поверхности, финишное фрезерование диаметра не проводилось
Средний диаметр, мм	8.192 + 0.002	8.520 + 0.008
Средняя высота, мм	10.56 + 0.15	10.05 + 0.21
Средняя масса, г	5.68 + 0.08	5.95 + 0.12
Плотность, % от теоретической	94.7 + 0.1	94.8 + 0.2
Средний размер зерна, мкм	11.3 ± 1.1	12 ± 4
Минимальный размер зерна, мкм	1.0	1.56
Максимальный размер зерна, мкм	25	30

Изотопный состав урана в таблетках						
Изотоп	Образец А			Образец Б		
	№ препарата					
	1	2	3	1	2	3
^{234}U	0.00745 ± ± 0.00015	0.00745 ± ± 0.00015	0.00750 ± ± 0.00015	0.00776 ± ± 0.00011	0.00738 ± ± 0.00010	0.00758 ± ± 0.00010
^{235}U	0.9958 ± ± 0.0010	0.9955 ± ± 0.0010	0.9972 ± ± 0.0010	1.0297 ± ± 0.0011	0.9645 ± ± 0.0010	1.0023 ± ± 0.0010
^{236}U	0.00010 ± ± 0.00006	0.00009 ± ± 0.00008	0.00015 ± ± 0.00007	0.00014 ± ± 0.00007	0.00011 ± ± 0.00005	0.00008 ± ± 0.00006
^{238}U	98.9967 ± ± 0.0011	98.9970 ± ± 0.0011	98.9951 ± ± 0.0011	98.9624 ± ± 0.0011	99.0080 ± ± 0.0011	98.9900 ± ± 0.0011

Аналитический план исследований

Образцы неизвестных радиоактивных материалов А и Б, изъятых с мест радиологических инцидентов, поступили в лабораторию для проведения экспертных исследований в двух опломбированных пластиковых контейнерах белого цвета с желтыми крышками.

В соответствии с заданием в первые 24 ч перед лабораторией была поставлена задача обеспечения правоохранительных органов информацией, необходимой для принятия решения о наличии факта противоправного инцидента с незаконным оборотом ядерного материала неизвестного происхождения. Для решения задачи необходимо было установить, присутствует ли в образцах уран, и если да, то какова масса урана в изъятых образцах А и Б, какая степень обогащения урана изотопом ^{235}U и какая масса изотопа ^{235}U в образцах.

Прежде чем начать исследования образцов, необходимо было составить аналитический план исследований. Для ответа на вопросы первого этапа можно было бы ограничиться довольно узким набором методов исследований. Но, исходя из опыта проведения реальных судебных экспертиз, при составлении аналитического плана исследований мы руководствовались принципом получения максимального количества информации об исследуемых объектах за минимальное время. Поэтому уже на первом этапе в план были включены методы, позволяющие получить первоначальную информацию о технологии изготовления образцов, о сходстве–различии их характеристик, об их возможных источниках производства (табл. 2). На втором (семь дней) и третьем

Таблица 2. Аналитический план исследований

Этап	Характеристика	Используемые методы
24-часовой	Радиационные характеристики	Гамма-дозиметрия, Альфа- и нейтронная радиометрия
	Распределение активности по поверхности	Альфа-авторадиография
	Масса и плотность	Гравиметрия
	Геометрические размеры	Растровая электронная микроскопия (РЭМ)
	Элементный состав	Растровая электронная микроскопия с рентгеновским микроанализом (РЭМ-РМА)
	Изотопный состав	Альфа-спектрометрия, Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП)
	Изотопный состав отдельных частиц	Масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ)
Недельный	Фазовый состав	Рентгенофазовый анализ
	Содержание примесей	МС-ИСП
Двухмесячный	Изотопный состав отдельных частиц (менее 2 мкм)	МСВИ
	Микроструктура шлифов образцов, пористость	РЭМ
	Изотопный состав	МС-ИСП

(два месяца) этапе исследований, когда вопросы сравнения образцов, технологии их изготовления, источника их происхождения были заданы, полученная Лабораторией на первом этапе информация уточнялась и дополнялась.

Методы

Радиационный контроль и внешний осмотр. Перед началом исследований проводили радиационный контроль контейнеров с помощью дозиметра-радиометра ДКС-96 (НПП “Доза”, Россия) с блоками детектирования БДПГ-96 и БДМН-96. Внешний осмотр контейнеров и их содержимого проводили при естественном и искусственном освещении визуально. Внешний вид объектов фиксировали цифровой камерой Canon 7D. После осмотра и дозиметрического контроля образцы исследовали различными физическими и физико-химическими методами анализа.

Альфа-авторадиография. Торцевые поверхности образцов А и Б исследовали методом альфа-авторадиографии с помощью полимерных трековых детекторов CR-39. Образцы помещали в чашки Петри, над каждым из них устанавливали трековый детектор с зазором 200 мкм между поверхностью детектора и торцевой поверхностью образцов. В качестве экспозиции был выбран временно́й интервал 48 ч.

Для проявления трековой картины было проведено химическое травление детекторов. Для этого сосуд Шиффердекера, заполненный гидроксидом натрия (NaOH), был разогрет на водяной бане до 80°С. После достижения заданной температуры каждый трековый детектор был помещен внутрь сосуда в щелочной раствор и выдержан в течение 4 ч. После этого трековые детекторы помещали на 5 мин в 5%-ный раствор уксусной кислоты для нейтрализации щелочи и завершения процесса травления. Далее детекторы промывали дистиллированной водой и вытирали с помощью безворсовых салфеток до сухого состояния. Последующий анализ трековой картины осуществляли с помощью оптического микроскопа Leitz Wetzlar Metalloplan.

Альфа-спектрометрия. Навески измельченного материала образцов А и Б массой 0.005 г растворяли в 1 мл концентрированной азотной кислоты (Ultra-Pure) при 60°С, после чего проводили электролитическое осаждение радионуклидов на диск из нержавеющей стали. Полученные счетные образцы измеряли, используя альфа-спектрометр МУЛЬТИРАД-АС (ООО "НТЦ Амплитуда", Россия), который позволяет получать спектр в энергетическом диапазоне 2000–9000 кэВ с энергетическим разрешением 30 кэВ. Ввиду ограниченности длительности первого этапа время набора спектра по каждому образцу составило 1200 с.

Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Исследование поверхности и определение элементного состава образцов проводили с помощью растрового электронного микроскопа Lyra-3 (TESCAN, Чехия) оснащенного энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором X-max 80 (OXFORD Instruments, Англия) при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Важным параметром для таблеток ядерного топлива является их диаметр. Точные значения диаметров образцов А и Б были определены также с помощью растрового электронного микроскопа. Перед проведением измерений микроскоп был откалиброван с помощью объект-микрометра. Для изучения микроструктуры были изготовлены шлифы фрагментов образцов А и Б и были получены изображения их поверхности до и после химического травления (8 М HNO_3).

Рентгенофазовый анализ. Фазовый состав исследовали на дифрактометре D8 Discover (Bruker, Германия) в интервале $2\theta = 20°–90°$ с шагом 0.02° и экспозицией 0.5 с. Идентификацию фаз осуществляли по базе данных JCPDS PDF-2. Параметр кубической решетки a, размер кристаллитов и микронапряжений оценивали при помощи программного обеспечения DIFFRAC.TOPAS 5 методом Ритвельда. Проводили анализ поверхности образцов.

Масс-спектрометрия вторичных ионов. Изотопный состав урана в материале индивидуальных микрочастиц определяли на масс-спектрометре вторичных ионов Cameca IMS-1280-HR. Микрочастицы, полученные измельчением фрагментов образцов, наносили на подложку из монокристаллического кремния и фиксировали при помощи связующего (раствор полиизобутилена в гептане), которое выжигали при 350°С. Таким образом, на кремниевой подложке получался монослой отдельных микрочастиц каждого образца. Подложку с пробой помещали в камеру масс-спектрометра и подвергали анализу в соответствии с методикой. Все измерения были выполнены с использованием многоколлекторной детекторной системы. Автоматический поиск микрочастиц и их предварительный анализ проводили в автоматическом режиме, размер поля составлял 500 × × 500 мкм.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Для анализа изотопного состава урана исследуемых образцов фрагменты таблеток были взвешены на аналитических весах SHIMADZU AUW220D и помещены в пробирки Gilson объемом 15 мл. Для обоих образцов были подготовлены навески в широком диапазоне масс. Навески растворяли в 0.4 мл концентрированной азотной кислоты J.T.Baker Ultrapure при ультразвуковом воздействии (30 мин), объем раствора доводили до 15 мл деионизированной водой с удельным сопротивлением 18.2 мОм · см. Из полученных препаратов отбирали аликвоты 0.1 мл и разбавляли 2%-ным раствором азотной кислоты до объема 50 мл, после чего проводили измерения на масс-спектрометре с ионизацией в индуктивно-связанной плазме Thermo Scientific ELEMENT2. В качестве бланк-препарата использовали 2%-ную азотную кислоту.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радиационный контроль и внешний осмотр

Мощность эквивалентной дозы гамма-излучения незначительно превышала фоновые значения: для образца А – 0.09 мкЗв · $ч^{-1}$, для образца Б – 0.07 мкЗв · $ч^{-1}$. Это свидетельствует об отсутствии в пробах радионуклидов со значительной гамма-активностью, например, продуктов деления. Нейтронное излучение не обнаружено.

После радиационного контроля образцы А и Б извлекли из контейнеров, поместили в чашку Петри и измерили плотность потока альфа-частиц с поверхности образца дозиметром-радиометром ДКС-96 (детектор БДЗА-96). Для образца А плотность потока альфа-частиц составляла 4.4 $см^{-2} \cdot мин^{-1}$, а для образца Б – 3.2 $см^{-2} \cdot мин^{-1}$, что указывает на присутствие в образцах альфа-излучающих радионуклидов.

Внешний осмотр показал, что образцы представляют собой цилиндрические таблетки черно-серого цвета. Отличительная особенностью образца А – наличие фаски и сферической лунки, характерных для таблеток ядерного топлива. Образец Б не имел фаски и лунки. Плотность образцов А и Б составила 10.2 ± 0.1 и 10.4 ± 0.1 г · $см^{-3}$ соответственно.

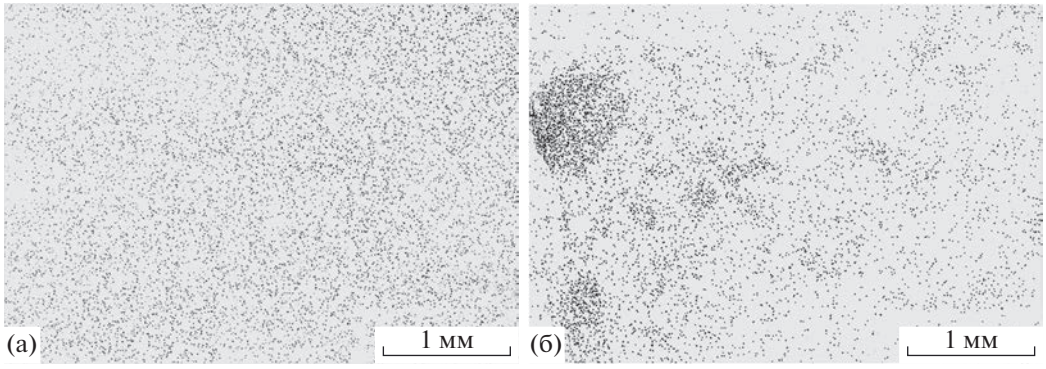

Рис. 1. Поверхность трековых детекторов после экспозиции над образцами А (а) и Б (б).

Альфа-авторадиография

В качестве неразрушающего метода для предварительной оценки неоднородности образцов по изотопному составу можно использовать метод альфа-авторадиографии. При использовании плоских трековых детекторов для получения трековой картины необходима плоская поверхность образцов.

На рис. 1 представлены результаты микроскопии поверхности детекторов после экспозиции и травления. На изображениях наблюдаются значительные различия в однородности трековых скоплений. Для образца А характерно равномерное распределение треков по поверхности детектора, а для образца Б – их неравномерное распределение (наличие областей с более высокой активностью). Можно сделать вывод о сильном различии степеней однородности образцов по альфа-активным компонентам, что свидетельствует о различиях в технологии получения материалов.

Альфа-спектрометрия

В соответствии с рекомендациями МАГАТЭ по ядерной криминалистике на первом этапе был проведен альфа-спектрометрический анализ образцов А и Б. Кратковременное накопление спектров позволило качественно определить изотопный состав ядерного материала, из которого были изготовлены образцы А и Б. Помимо изотопов урана (234, 235 и 238), образцы не содержали других альфа-излучающих материалов, например, изотопов плутония. Расчетное относительное содержание $^{235}U/U$ в образце А составило 0.8 ± ± 0.3 ат. %, а в образце Б – 0.7 ± 0.3 ат. %.

Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ

Геометрические размеры и поверхность. Диаметры образцов, измеренные при помощи микрометра, составили 8.19 ± 0.01 мм (образец А) и 8.52 ± 0.01 мм (образец Б). Анализ поверхности образцов позволяет установить их элементный состав и сравнить между собой. Исследование поверхности образцов А и Б методом рентгеноспектрального микроанализа показало, что образцы поликристаллические, с характерной для керамического уранового топлива зернистой структурой (рис. 2).

Сравнение результатов обработки изображений показало, что средний (медианный) размер зерен и их распределение по размерам образцов А и Б различаются: для образцов А и Б он составил 12.1 ± 0.1 и 14.9 ± 0.1 мкм соответственно. По элементному составу образцы аналогичны, содержали в своем составе уран (А – 86.5 ± 1.6, Б – 87.1 ± ± 1.5%) и кислород и были близки к UO_2. Таким образом, изучение поверхности материалов на первом этапе исследования позволило определить их элементный состав и установить различия в микроструктуре керамики.

Шлифы. На следующем этапе работы необходимо было изучить микроструктуру образцов. Для этого были изготовлены шлифы, изображения которых представлены на рис. 3. Анализ изображений показал, что для образца А характерна однородная плотная микроструктура, более узкое и равномерное распределение зерен по размерам. Равномерно распределенная пористость свидетельствует о добавлении выгорающего при спекании порообразователя, позволяющего формировать равномерную заданную пористость. Плотная структура образца указывает на прессование гомогенного мелкодисперсного порошка.

Для образца Б характерна неоднородная структура. Наличие трещин свидетельствует об применении гранулированного порошка (размер гранул до 1 мм). Отсутствие равномерной по размеру регулярной пористости, по-видимому, связано с отсутствием порообразователя при изготовлении таблетки.

Рентгенофазовый анализ

По данным рентгенофазового анализа образцы А и Б состояли из UO_2 кубической сингонии (JCPDS № 05-0550) и не содержали других посторонних фаз (рис. 4). Однако, несмотря на одинаковый фазовый состав, дифрактограммы образцов различаются: интегральная ширина рефлексов образца А больше, чем образца Б, что свидетельствует о различиях микроструктуры.

В табл. 3 приведена информация о характеристиках фазы UO_2 образцов А и Б. Образец А состоял из кристаллитов меньшего размера и имел больше микронапряжений в кристаллической решетке по сравнению с образцом Б. Параметры решетки *a* фазы UO_2 образцов А и Б различались, что, предположительно, связано с некоторыми различиями в химическом составе (кислородным коэффициентом, примесями) и условиями получения образцов.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

При измерении изотопного состава препаратов, приготовленных из навесок массой 2 мг, в первые 24 ч был установлен средний изотопный состав материалов образцов А и Б (табл. 4). Можно видеть, что по изотопному составу оба образца близки. Однако выявить различия в происхождении материалов позволяет измерение содержания некоторых микропримесей. В табл. 5 представлены результаты определения содержания некоторых элементов, входящих в состав образцов А и Б.

На последующем двухмесячном этапе уточнение изотопного состава образцов при получении препаратов из малых навесок образцов А и Б позволило выявить различие изотопного состава. Было установлено, что при уменьшении навески от 2 мг до 40 мкг содержание ^{235}U в образце А не изменялось и составляло 1%, тогда как в образце Б происходило увеличение или уменьшение содержания ^{235}U до 0.78–1.3% (рис. 5). Это свидетельствует о негомогенности образца Б и не представительности препаратов, приготовленных из навесок менее 2 мг. Такая навеска соответствует

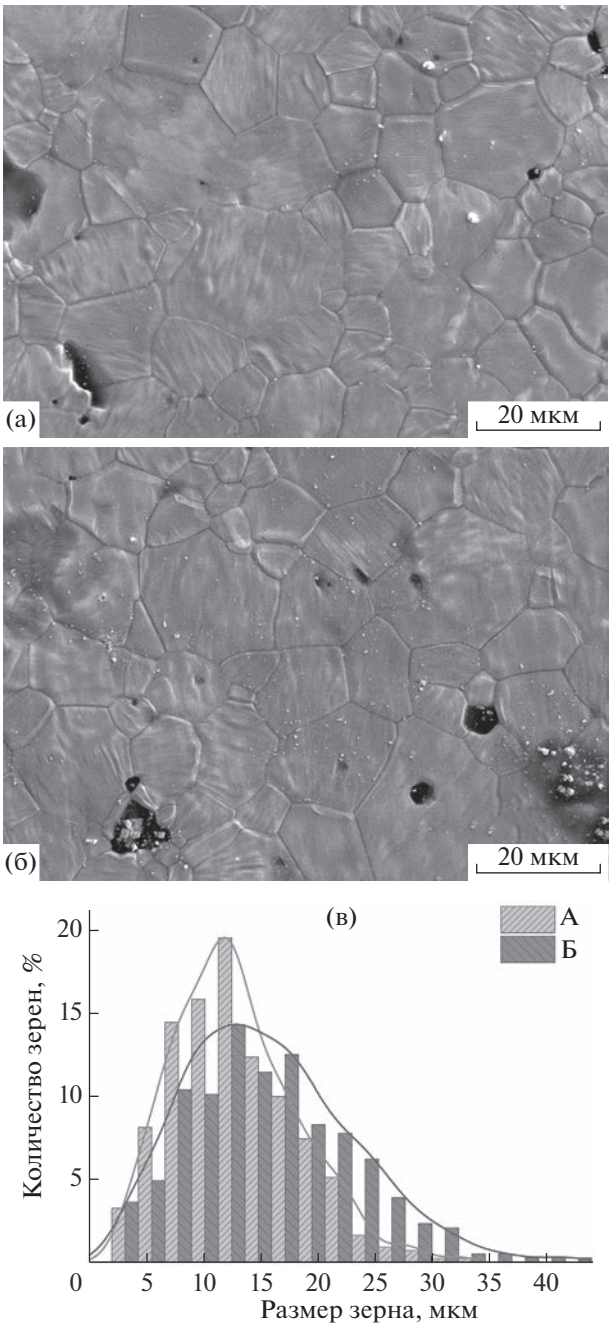

Рис. 2. Поверхность образцов А (а) и Б (б) и распределение зерен по размерам (в).

фрагменту образца с линейным размером 1.4 мм, что сопоставимо с размером гранул порошков, использованных при производстве образца Б (рис. 3).

Таким образом, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой является эффективным методом для установления среднего изотопного состава материала. В случае, когда один из материалов является неоднородным, а другой доста-

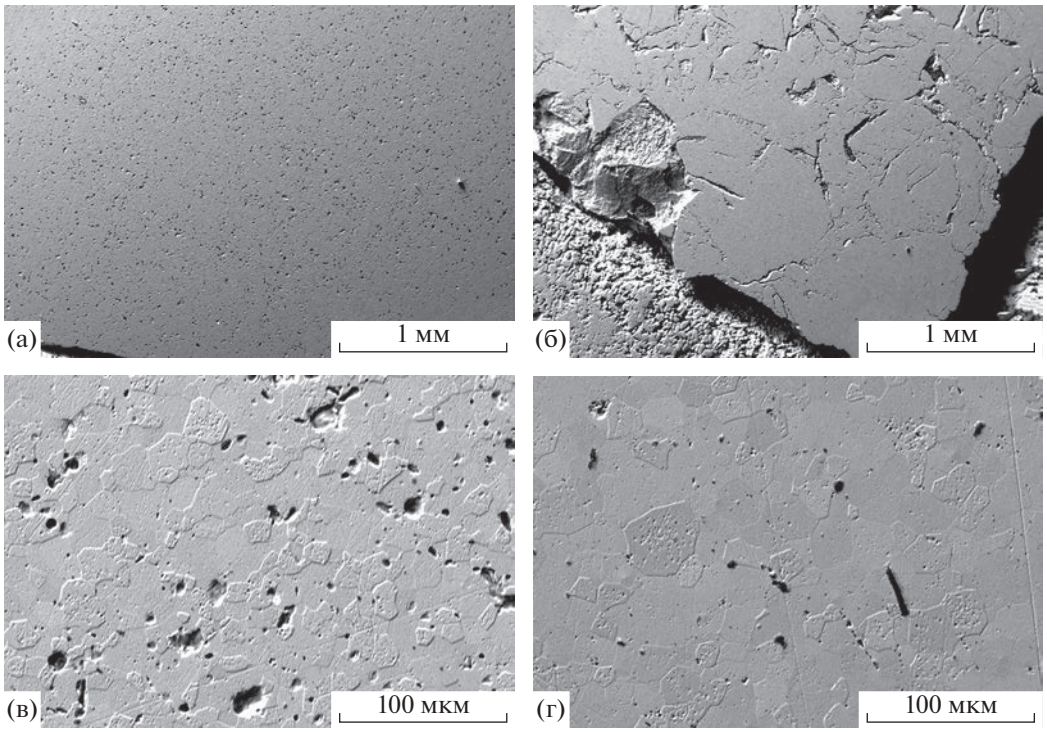

Рис. 3. Поверхность шлифов образца А (а, в) и Б (б, г).

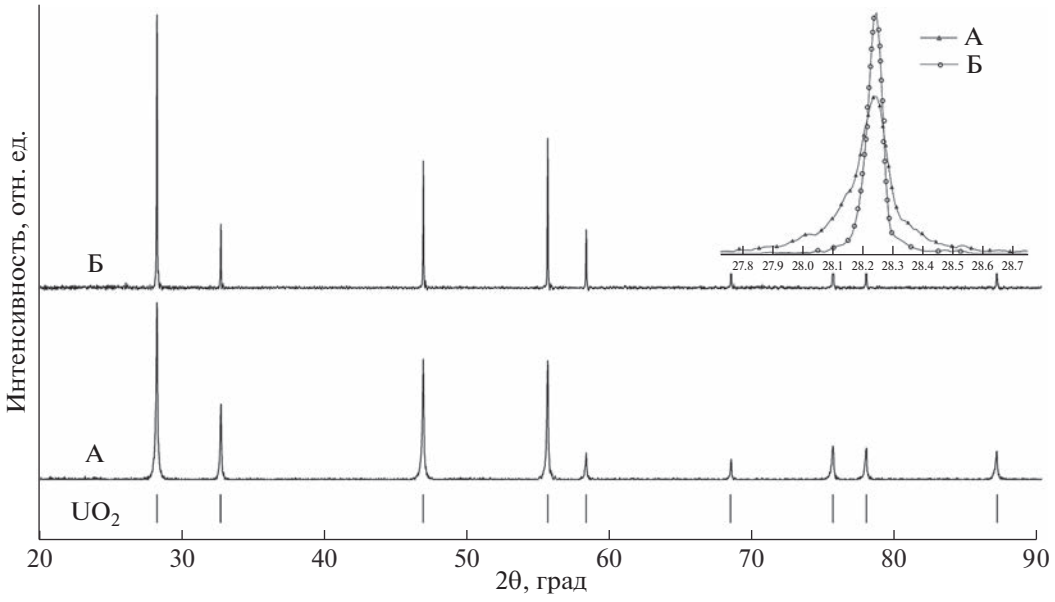

Рис. 4. Дифрактограммы образцов А и Б. На вставке – основной пик фазы при 2θ = 28.25°.

Таблица 3. Характеристики фазы UO_2

Параметр	Образец А	Образец Б
a, Å	5.47406 ± 0.00007	5.47159 ± 0.00006
Размер кристаллитов, нм	85 ± 6	Более 500
Микронапряжения *e*, %	0.020 ± 0.002	0.004 ± 0.002

Таблица 4. Изотопный состав материалов

Образец	Содержание, %			
	^{234}U	^{235}U	^{236}U	^{238}U
А	0.0073 ± 0.0004	0.995 ± 0.028	Менее 0.0002	98.99 ± 0.02
Б	0.0071 ± 0.0004	1.002 ± 0.031	Менее 0.0002	98.99 ± 0.02

Таблица 5. Содержание примесных элементов в составе образцов А и Б

Элемент	Содержание, мг/г U	
	Образец А	Образец Б
Al	61.2 ± 19.8	75.1 ± 20.2
Ba	16.9 ± 1.7	9.4 ± 3.8
Ce	8.1 ± 1.7	2.3 ± 0.8
Cr	21.1 ± 2.0	3.2 ± 0.5
Co	8.1 ± 1.6	2.7 ± 0.8
Fe	73.1 ± 3.8	18.9 ± 0.9
La	3.7 ± 0.8	0.8 ± 0.2
Mg	5.1 ± 1.3	1.9 ± 0.6
Mn	1.5 ± 0.5	0.5 ± 0.3
Mo	4.2 ± 0.7	2.1 ± 0.4
Ni	20.5 ± 4.7	11.1 ± 3.8
Pb	3.5 ± 0.8	Менее 0.1
V	15.3 ± 2.1	Менее 0.1
Zr	3.8 ± 0.8	0.6 ± 0.2

точно гомогенный, при их близком среднем изотопном составе он позволяет выявить эти различия.

Масс-спектрометрия вторичных ионов

Для оценки однородности материалов по изотопному составу был использован метод масс-спектрометрии вторичных ионов. Для этого из фрагментов образцов были получены микрочастицы размером от 0.1 до нескольких десятков мкм.

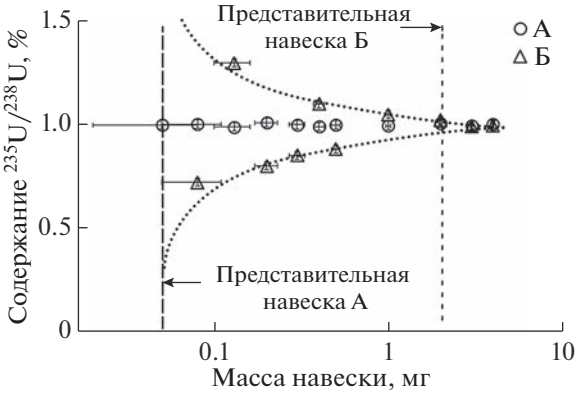

Рис. 5. Зависимость содержания ^{235}U от массы навески образцов А и Б.

На рис. 6 представлено распределение частиц по содержанию ^{235}U, полученное по результатам автоматического сканирования. Можно видеть, что содержание ^{235}U в микрочастицах образца А варьирует в интервале 0.3–2.1% (максимум около 1%), распределение близкое к нормальному, тогда как в образце Б – в более широком интервале 0.3–5%, причем распределение бимодальное, с максимумами около 0.7 и 4.3%. Таким образом, уже предварительный анализ позволяет оценить обогащение изотопом ^{235}U и установить различие в материалах.

Анализ отдельных микрочастиц в ручном режиме позволяет с достаточно высокой точностью установить изотопный состав материалов, из которых были изготовлены образцы. Кроме того, по отношению ^{234}U/^{235}U можно судить, одного ли происхождения материалы, а по отношению ^{236}U/^{235}U – изготовлен ли материал из рециклированного урана, извлеченного из облученного ядерного топлива.

На рис. 7а, б представлены зависимости содержания ^{234}U и ^{236}U от ^{235}U. Было установлено, что образцы были изготовлены из нерециклированного урана (отсутствие ^{236}U в значительном количестве). Кроме того, для изготовления обоих образцов использовали одинаковые материалы. Анализ микрочастиц, размер которых был на порядок меньше среднего размера зерна (1.5 ± 0.5 мкм), позволил установить обогащение изотопом ^{235}U используемых при изготовлении материалов – 0.3 и 4.3% (рис. 7в), причем не только в образце Б, но и гомогенном образце А. Образец Б не содержал микрочастиц с промежуточными значениями концентраций ^{235}U. Наличие промежуточных значений концентраций ^{235}U в микрочастицах образца А связано с более высокой гомогенностью образца.

Таким образом, анализ изотопного состава отдельных частиц методом масс-спектрометрии вторичных ионов позволил уже на первом 24-часовом этапе установить, что при производстве об-

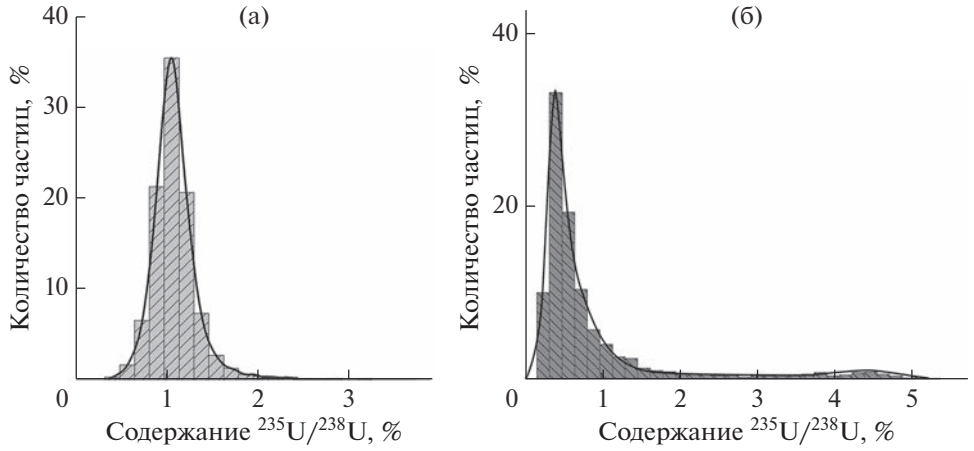

Рис. 6. Распределение частиц образцов А (а) и Б (б) по содержанию ^{235}U.

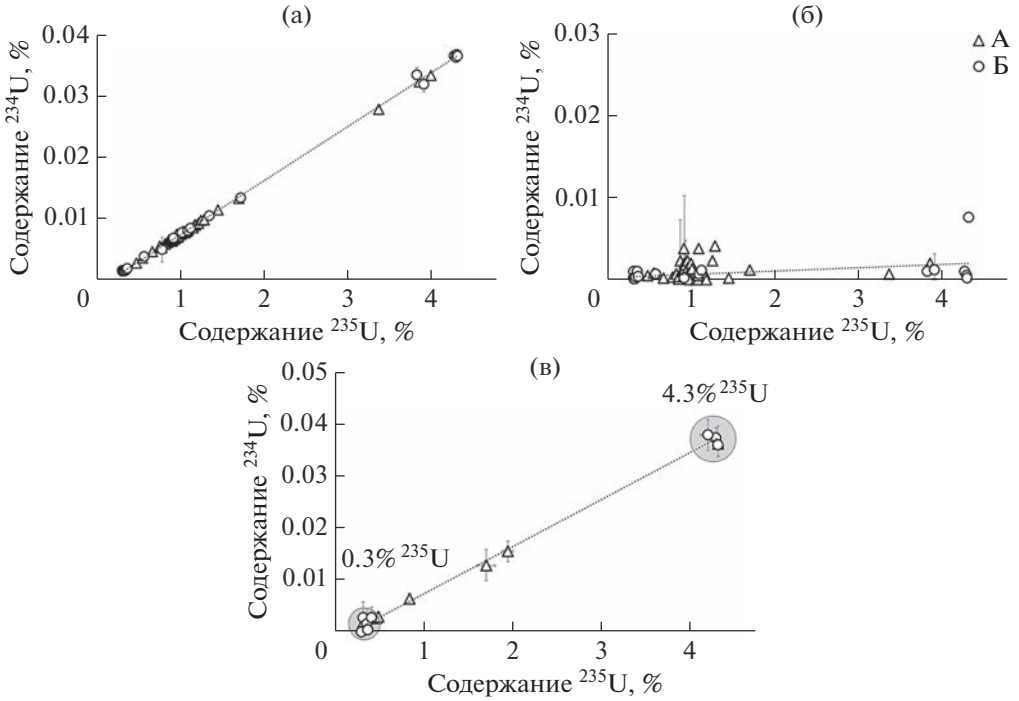

Рис. 7. Зависимость содержания ^{234}U (а) и ^{236}U (б) от содержания ^{235}U в микрочастицах, а также в микрочастицах размером менее 2 мкм (в).

разцов А и Б использовали как минимум два исходных порошка с разным обогащением ^{235}U, при этом таблетки А и Б изготовлены из одних и тех же исходных материалов, но в различных технологических процессах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог, можно констатировать, что предложенный алгоритм комплексного исследования образцов твердых урансодержащих материалов, произведенных из одних и тех же исходных материалов, но по разным технологиям, позволяет выявить разницу между образцами, обусловленную особенностями технологий изготовления, и установить основные характеристики исходных материалов, включая их изотопный состав, даже в достаточно гомогенных образцах. Алгоритм позволяет получить ответы на основные вопросы ядерной судебной экспертизы в первые 24 ч после начала исследований.

Наиболее информативными при исследовании образцов оказались методы масс-спектрометрии вторичных ионов, масс-спектрометрии с

индуктивно связанной плазмой и растровой электронной микроскопии, особенно при исследовании шлифов. Остальные методы дополнили картину сравнения характеристик образцов и позволили независимым путем подтвердить основные результаты исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kristo M.J., Gaffney A.M., Marks N. et al.* // Annu. Rev. Earth Planetary Sci. 2016. V. 44. P. 555. https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060115-012309
2. *Mayer K., Wallenius M., Varga Z.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 884.
3. Nuclear Forensics in Support of Investigations. Vienna: IAEA, 2015. 67 p. https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1687web-74206224.pdf
4. *Krachler M., Varga Z., Nicholl A. et al.* // Microchem. J. 2018. V. 140. P. 24. https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.03.038
5. *Parsons-Davis T., Knight K., Fitzgerald M. et al.* // Forensic Sci. Int. 2018. V. 286. P. 223. https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2018.03.027
6. *Higginson M., Gilligan C., Taylor F. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. V. 318. P. 157. https://doi.org/10.1007/s10967-018-6021-z
7. *Kaltofen M.* // Environ. Engin. Sci. 2019. V. 36. P. 1. https://doi.org/10.1089/ees.2018.0036
8. *Vlasova I.E., Kalmykov S.N., Sapozhnikov Y.A. et al.* // Radiochem. 2006. V. 48. P. 613. https://doi.org/10.1134/S1066362206060154
9. *Kaltofen M., Gundersen A.* // Sci. Total Environ. 2017. V. 607–608. P. 1065. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.091
10. *Marin R.C., Sarkis J.E.S., Nascimento M.R.L.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013. V. 295. P. 99. https://doi.org/10.1007/s10967-012-1980-y
11. *Spano T.L., Simonetti A., Balboni E. et al.* // Appl. Geochem. 2017. V. 84. P. 277.
12. *Kuchkin A., Stebelkov V., Zhizhin K. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. V. 315. P. 435. https://doi.org/10.1007/s10967-017-5681-4
13. *Hubert A., Claverie F., Pécheyran C., Pointurier F.* // Spectrochim. Acta. B. 2014. V. 93. P. 52. https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.12.007
14. *Donard A., Pointurier F., Pottin A.-C. et al.* // J. Anal. Atom. Spectr. 2017. V. 32. P. 96. https://doi.org/10.1039/C6JA00071A
15. *Boulyga S.F., Prohaska T.* // Anal. Bioanal. Chem. 2008. V. 390. P. 531. https://doi.org/10.1007/s00216-007-1575-6
16. *Lloyd N.S., Parrish R.R., Horstwood M.S.A., Chenery S.R.N.* // J. Anal. Atom. Spectry. 2009. V. 24. P. 752. https://doi.org/10.1039/B819373H
17. *Zhukov A.V., Kuchkin A.V., Babenko A.S. et al.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. P. 52. https://doi.org/10.1134/S1027451021010183
18. Identification of High Confidence Nuclear Forensics Signatures. Vienna: IAEA, 2017. 118 p. ISBN 978-92-0-105617-7
19. *Schwantes J.M., Marsden O., Reilly D.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. V. 315. P. 347. https://doi.org/10.1007/s10967-017-5663-6
20. ITWG Nuclear Forensics Update. 2017. № 4. 8 p. http://www.nf-itwg.org/newsletters/ITWG_Update_no_4.pdf
21. *Taylor F., Schwantes J.M., Marsden O. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. V. 323. P. 415. https://doi.org/10.1007/s10967-019-06950-7

Integrated Study of Solid Uranium-Containing Materials for the Purposes of Nuclear Forensics

A. V. Zhukov[1, 2, *], A. V. Kuchkin[1, **], K. D. Zhizhin[1], A. S. Babenko[1], Y. A. Komarov[1], V. A. Stebelkov[1]

[1]Laboratory for Microparticle Analysis, Moscow, 117218 Russia

[2]D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

**e-mail: a.zhukov@lma.su*

***e-mail: a.kuchkin@lma.su*

An optimal algorithm is presented for studying unknown samples of solid uranium-containing materials and obtaining the maximum possible information about their similarities and differences, about their production technology and a possible source of origin for the purposes of nuclear forensics. The results of the study of physical characteristics, isotopic, elemental and phase composition, morphology and other parameters of material samples obtained by the Laboratory in the course of participation in the international experiment CMX5 (Collaborative Materials Exercise 5), organized by the Nuclear Forensics International Technical Working Group, are analyzed.

Keywords: nuclear fuel, nuclear forensics, CMX-5, alpha autoradiography, isotopic composition, elemental composition, phase composition, surface morphology, microstructure.