КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2020, том 65, № 3, с. 362–367

## МАТЕРИАЛЫ XV МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ “МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ”

УДК 548.4

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ОБРАЗЦОВ $Nb_3Sn$, ОБЛУЧЕННЫХ ПОТОКАМИ БЫСТРЫХ ЧАСТИЦ

© 2020 г.
**А. И. Рязанов[1,*], Р. Д. Светогоров[1], Я. В. Зубавичус[1,2], В. Н. Унежев[1], С. Т. Латушкин[1], Е. В. Семенов[1]**

[1]*Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия*

[2]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

**E-mail: Alexander.Ryazanov@cern.ch*

Поступила в редакцию 20.05.2019 г.
После доработки 20.09.2019 г.
Принята к публикации 15.10.2019 г.

Проведены исследования влияния облучения протонами на структурные изменения сверхпроводящих материалов $Nb_3Sn$. Облучения различными дозами протонов выполнены на циклотроне НИЦ “Курчатовский институт” (НИЦ КИ). Образцы $Nb_3Sn$ устанавливались на оси пучка последовательно парами для формирования различных уровней радиационных повреждений при заданной дозе. Облученные и необлученные образцы исследовались с помощью рентгеновской дифракции на источнике синхротронного излучения НИЦ КИ. Результаты исследований позволили выявить уширение дифракционных пиков и уменьшение их интенсивности с увеличением концентрации созданных радиационных дефектов. Проведен анализ фазового состава образцов и динамики изменения обнаруженной фазы NbO под облучением. Изучено изменение периода кристаллической решетки облученных образцов и показано, что он увеличивается с ростом концентрации радиационных дефектов.

**DOI:** 10.31857/S0023476120030285

## ВВЕДЕНИЕ

Устройства на основе сверхпроводника $Nb_3Sn$ часто используются в крупномасштабных исследовательских установках, таких как токамаки и кольцевые ускорители, подвергаясь воздействию высокоэнергетических частиц. Это может привести к возникновению различных радиационных дефектов, искажению идеальной кристаллической структуры материала и деградации его сверхпроводящих свойств, что определяет необходимость исследования радиационной стойкости $Nb_3Sn$. Эффекты облучения $Nb_3Sn$ различными частицами были изучены и опубликованы в многочисленных работах. Большинство из них посвящено эффектам нейтронного облучения [1–7]. Среди различных типов структурных радиационных дефектов, вероятно, самым важным является антиузельное разупорядочение, когда атом олова занимает кристаллографическое место ниобия и наоборот. В [3, 4] исследовались неупорядоченные домены, возникающие при облучении $Nb_3Sn$ быстрыми нейтронами. В исследовании [2] ухудшение критических параметров $Nb_3Sn$ при нейтронном облучении объясняют теми же механизмами. При больших дозах быстрых нейтронов (от $10^{23}$ м$^{-2}$) наблюдалось заметное снижение критической температуры. Более низкие дозы облучения ($10^{22}$ м$^{-2}$) не вызывали [5–7] существенного ухудшения критических параметров. Информация об ионном облучении встречается реже. В [8] показано, что именно антиузельное разупорядочение является основным типом дефектов, созданных в $Nb_3Sn$ $\alpha$-частицами. В [9] показано, что характер деградации критической температуры от дозы $\alpha$-частиц очень похож на случай нейтронного облучения. В [10] изучались свойства сверхпроводников, облученных дейтронами с энергией 15 МэВ до $10^{21}$ м$^{-2}$. Для облученных образцов $Nb_3Sn$ наблюдались сильные изменения критической температуры и тока.

Доступна ограниченная информация об эффектах облучения протонами, несмотря на ее потенциальную практическую значимость, в частности, для долгосрочного прогнозирования поведения сверхпроводников в реальных условиях эксплуатации Большого адронного коллайдера в связи с запланированным повышением светимости. Облучение протонами заметно ухудшает

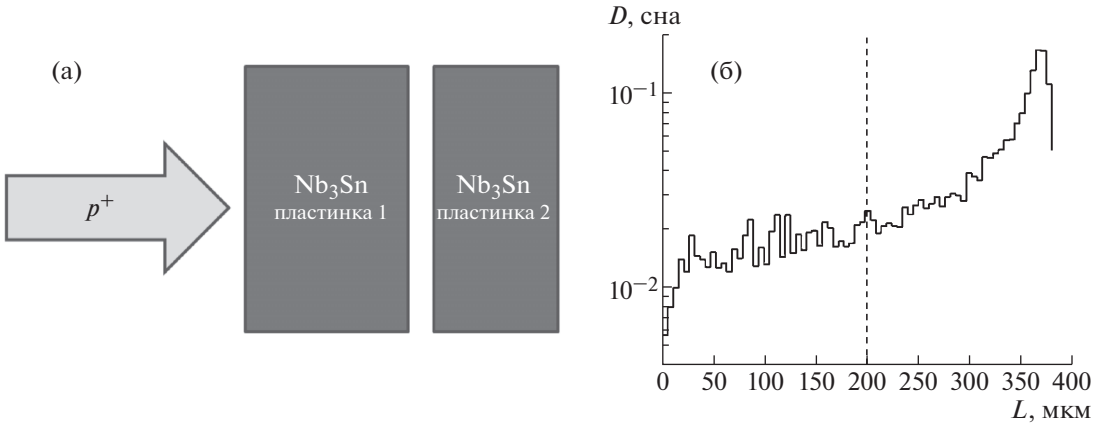


**Рис. 1.** Схема парного облучения пластинок $Nb_3Sn$ для исследования влияния пика радиационных повреждений на структурные изменения образцов (а) и расчетный профиль повреждений в пластинках $Nb_3Sn$ (б) при дозе протонов $10^{18}$ см$^{-2}$ и энергии протонов 12.78 МэВ. Пунктирной линией показана граница раздела между пластинками, облучавшимися в паре.

сверхпроводящие характеристики, особенно при высоких дозах. В [11] были обнаружены увеличение критического тока в пленках $Nb_3Sn$ при дозе протонов до $8 \times 10^{20}$ м$^{-2}$ и его деградация при более высоких дозах. В [12] изучали влияние протонного облучения на пленки $Nb_3Sn$ толщиной около 2 мкм с помощью рентгеновской дифракции. Облучение проводилось протонами с энергией 2 МэВ до дозы $1.875 \times 10^{22}$ м$^{-2}$. Авторы пришли к выводу, что в облученном материале не образуются кластеры дефектов, а основным типом структурных дефектов являются дефекты замещения, вызванные облучением. Концентрация таких дефектов увеличилась в 6.5 раз, параметр решетки увеличился с 5.2828 до 5.3288 Å, а коэффициенты Дебая–Валлера ниобия и олова увеличились на 68 и 37% соответственно. Таким образом, наблюдается отсутствие экспериментальных исследований структурных дефектов в сверхпроводящем материале $Nb_3Sn$, индуцированных протонами с энергиями 10–20 МэВ в широком диапазоне доз. Также в приведенных работах по облучению ионами опускается факт неравномерности профиля радиационных повреждений, создаваемых заряженными частицами в образцах, либо эксперименты проводятся на тонких пленках $Nb_3Sn$ в режиме “на прострел”.

## ОБЛУЧЕНИЕ

Образцы $Nb_3Sn$, изученные в рамках работы, были синтезированы и предоставлены НИЦ КИ сотрудниками ЦЕРН. Для исследования были подготовлены наборы пластинок $Nb_3Sn$ размером $3 \times 3$ мм$^2$ и толщиной от 120 до 200 мкм. Для исследования неравномерности профиля радиационных повреждений, созданного протонами, предложена схема облучения, представленная на рис. 1а. При заданной дозе протонов облучалась пара образцов, установленных друг за другом. В каждом отдельном облучении энергия протонов подбиралась индивидуально, чтобы обеспечить пик радиационных повреждений во второй пластинке. На рис. 1б приведен рассчитанный в программе SRIM [13] профиль радиационных повреждений в паре пластинок, облученных до дозы $10^{18}$ см$^{-2}$. Видно, что число точечных радиационных дефектов в смещениях на атом (сна) в образце 2 в разы больше, чем в образце 1. Пластинки $Nb_3Sn$ облучались пятью различными дозами до $10^{18}$ см$^{-2}$. Данные обо всех проведенных облучениях представлены в табл. 1. На рис. 2 схематически представлено устройство мишени. Образцы находились в окне, задаваемом графитовой диафрагмой. В зону облучения равномерно подавался заряд протонов до 0.5 Кл (для дозы $10^{18}$ см$^{-2}$). Измерение заряда проводилось цифровыми интеграторами тока пучка с низким входным сопротивлением. Влияние вторичной эмиссии с окна мишени на точность измерения заряда подавлено конструктивным оформлением промежутка диафрагма–мишень в виде цилиндра Фарадея. Так как ожидалось, что вся энергия пучка выделяется внутри пар образцов и температура образцов при облучении протонами с энергией около 12 МэВ и средним током до 20 мкА не должна превышать 100°С, образцы при облучении находились в потоке охлаждающей дистиллированной воды. Контур водяного охлаждения был изолирован от

вакуума циклотрона алюминиевой фольгой толщиной 100 мкм.

## ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Дифракционные измерения проводили на станции структурного материаловедения, одном из старейших и наиболее нагруженных участков источника синхротронного излучения НИЦ КИ [14, 15]. Исследования проводили в геометрии Дебая–Шеррера с использованием следующих параметров: размер пучка 200 × 200 мкм, длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 0.688862$ и $\lambda = 0.653400$ Å (в нормальном и резонансном режимах соответственно), монохроматизация с помощью монохроматора Si (111) до $\Delta E/E \sim 2 \times 10^{-4}$, расстояние от образца до детектора 200 мм, позиционно-чувствительный детектор FujiFilm ImagingPlate 2D, 20 мин экспозиции.

## АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Исходные двумерные дифрактограммы были интегрированы с использованием собственного программного обеспечения станции. Образец поликристаллического кремния (NIST SRM 640c) использовался для калибровки параметров геометрии, точного расстояния между образцом и детектором и наклона плоскости детектора. Полнопрофильный анализ позволил получить следующие данные о структуре: параметры кристаллической решетки, размеры кристаллитов (размер Шеррера), микронапряжения, факторы Дебая–Валлера и содержание примесной фазы NbO. Кроме того, были проанализированы относительные интенсивности дифракционных пиков, чтобы получить информацию об эффектах замещения.

Репрезентативная выборка необлученных образцов показала, что среди них наблюдаются лишь незначительные различия. Положения пиков, их ширины и относительная интенсивность весьма близки по всей серии. В соответствии с анализом Ритвельда параметр решетки $Nb_3Sn$ находится в диапазоне 5.2825–5.2908 Å. Уширения в связи с малыми размерами кристаллитов не наблюдается. Все образцы содержат небольшое количество примеси фазы NbO, что может быть связано как с составом исходного объемного образца, так и с ее появлением при вырезке и полировке пластинок. Это единственная фазовая примесь, которую удалось надежно идентифицировать. Наиболее заметный пик NbO (200 при $2\theta \sim 18.9°$) имеет относительную интенсивность в диапазоне 0.002–0.015.

Репрезентативная выборка дифракционных картин облученных образцов показала, что изменения, вызванные облучением, становятся особенно заметными на дальних углах дифракции:

**Таблица 1.** Облучение протонами сверхпроводящих пластинок $Nb_3Sn$

| Облучение | Доза протонов, $см^{-2}$ | Энергия протонов, МэВ | Пластинка 1, мкм | Пластинка 2, мкм |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $5 \times 10^{16}$ | 11.85 | 180 | 120 |
| 2 | $10^{17}$ | 12.16 | 180 | 140 |
| 3 | $3 \times 10^{17}$ | 12.18 | 200 | 180 |
| 4 | $5 \times 10^{17}$ | 11.99 | 170 | 140 |
| 5 | $10^{18}$ | 12.78 | 200 | 180 |

дифракционные пики сильно ослабляются и уширяются. Согласно полнопрофильному уточнению параметры решетки фазы $Nb_3Sn$ в облученных образцах лежат в диапазоне 5.291–5.308 Å, что систематически больше, чем для исходных образцов. Уширение дифракционных пиков в основном обусловлено эффектами микроструктуры. Параметры перечислены в табл. 2. Очевидно, что при увеличении дозы облучения микронапряжения постепенно увеличиваются. Кроме того, образцы 2, с пиком повреждений, обычно характеризуются значительно более крупными микронапряжениями, особенно при больших дозах. Существует также явная тенденция к радиационному распуханию с увеличением дозы.

Отдельное внимание уделено исследованию изменений фазового состава образцов под облучением, так как на этапе предварительных облу-

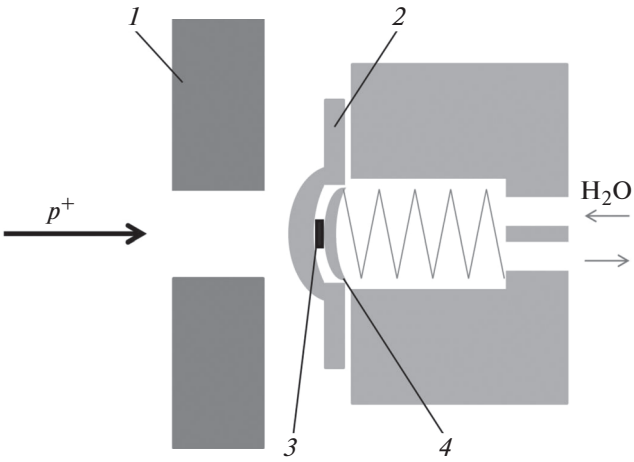


**Рис. 2.** Схематическое изображение устройства мишени: *1* – графитовая диафрагма, *2* – входная алюминиевая фольга, *3* – образцы $Nb_3Sn$, *4* – держатель образцов.

**Таблица 2.** Постоянная решетки и микронапряжения облученных образцов $Nb_3Sn$, полученных в режиме нормальной дифракции

| Облучение | Образец | *a*, Å | Микронапряжения, % |
|---|---|---|---|
| 0 | Необлученный | 5.2899 | 0.007 |
| 1 | 1 | 5.29165(3) | 0.009 |
| 1 | 2 | 5.29134(3) | 0.024 |
| 2 | 1 | 5.29406(6) | 0.029 |
| 2 | 2 | 5.29358(3) | 0.042 |
| 3 | 1 | 5.29574(3) | 0.057 |
| 3 | 2 | 5.30059(9) | 0.066 |
| 4 | 1 | 5.2970(6) | 0.067 |
| 4 | 2 | 5.30477(2) | 0.193 |
| 5 | 1 | 5.29899(5) | 0.117 |
| 5 | 2 | 5.30788(3) | 0.383 |

чений был обнаружен заметный рост несверхпроводящих фаз (рис. 3). В данной работе пластинки $Nb_3Sn$ при полировке и подготовке к облучению подвергались дополнительному отжигу. Процедура приготовления образцов подробно описана в [17]. Был выявлен рост объемной доли NbO, обнаруженной на необлученных образцах, при малых дозах протонов и последующее ее снижение

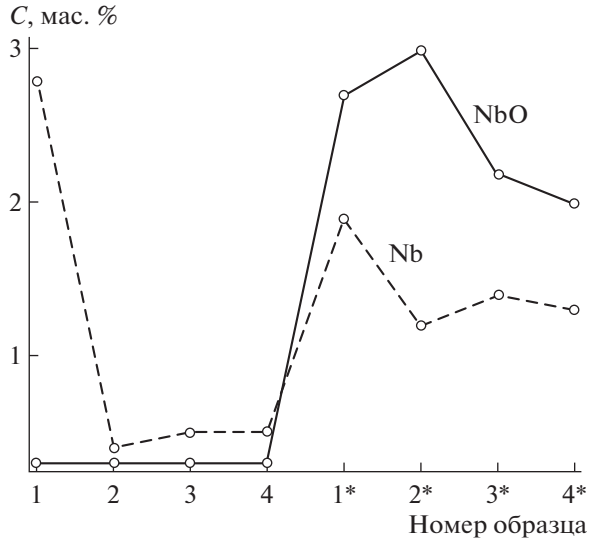


**Рис. 3.** Изменение фазового состава образцов, полученное на предварительном облучении образцов протонами до дозы $10^{17}$ см$^{-2}$ и энергии протонов 12 МэВ [16], номера облученных образцов помечены *.

при более высоких дозах (рис. 4а). Характер изменения объемной доли NbO одинаков для каждой из облученных в паре пластинок. Так как динамика изменения фазы неочевидна, следует более внимательно изучить влияние малых доз протонов на фазовый состав образца в будущих работах. Размер кристаллитов NbO претерпевает заметное уменьшение с ростом дозы протонов для каждой пары образцов (рис. 4б). Одновременно с этим идет увеличение количества кристаллитов, что справедливо для всех облучавшихся образцов, кроме пластинки 2, получившей максимальную дозу повреждений при $10^{18}$ см$^{-2}$ (рис. 4в).

Оценка параметра порядка проводилась на основе относительной интенсивности пика (110). Согласно кристаллографическому моделированию для полностью упорядоченного стехиометрического $Nb_3Sn$ относительная интенсивность рефлекса (110) будет составлять около 0.04. С ростом антиузельного разупорядочения это значение уменьшается до нуля для твердого раствора. В экспериментальных дифрактограммах необлученных образцов $Nb_3Sn$ относительная интенсивность (110) лежит в диапазоне 0.04–0.06, что больше, чем в кристаллографическом моделировании. Следовательно, существуют факторы, влияющие на интенсивности линий, которые не были правильно учтены, например отклонения от стехиометрии или преимущественная ориентация. В проведенных расчетах значение интенсивности пика (110) для необлученного образца принято соответствующим случаю полного упорядочения. Для повышения точности определения значений параметра порядка было проведено несколько серий дифракционных измерений в двух разных режимах: нормальном – измерение вдали от краев поглощения ниобия и олова, и режиме так называемой резонансной дифракции – при энергии падающего пучка фотонов вблизи края поглощения ниобия. В данном режиме интенсивность пика (110) увеличивается почти в 3 раза, что позволяет проводить качественную и количественную оценку параметра порядка с хорошей точностью. Значение параметра порядка рассчитывалось как среднее из результатов всех серий, полученные зависимости показаны на рис. 4г. Видно, что для образца 1 из каждой партии характерно уменьшение параметра порядка при малых дозах с последующим выходом на плато, в то время как для образца 2 наблюдается его монотонное уменьшение с ростом дозы. Также можно отметить, что для всех проведенных измерений степень разупорядочения во втором образце каждой пары систематически выше, чем в первом.

## ВЫВОДЫ

Проведено детальное рентгенографическое исследование серии поликристаллических пла-

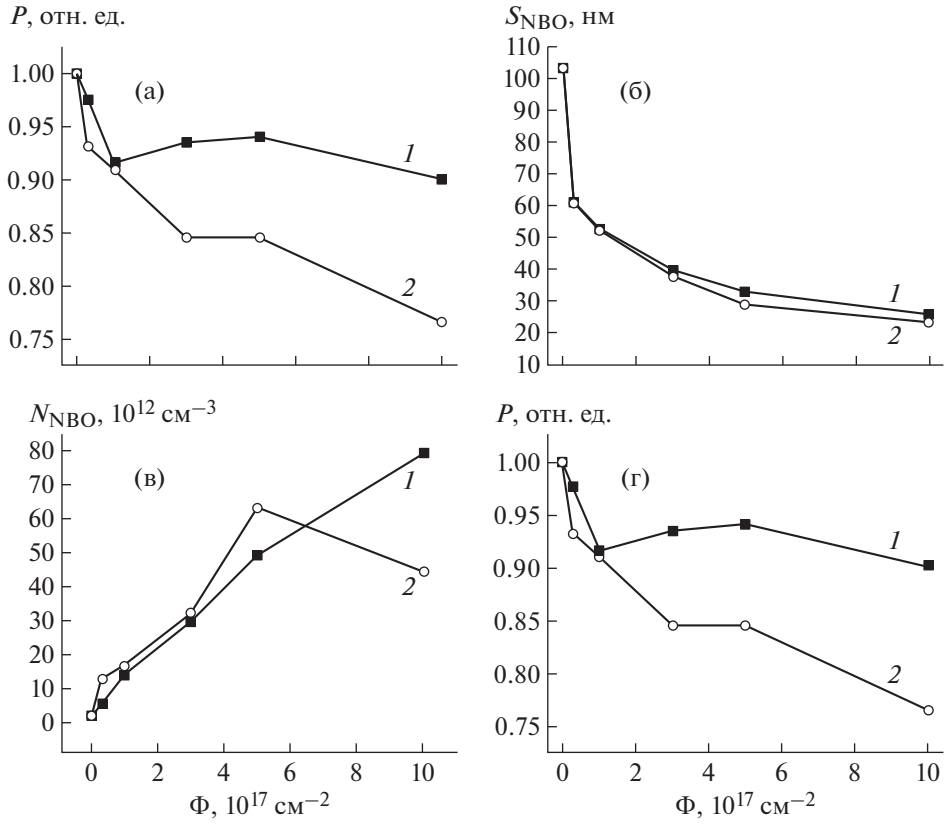


**Рис. 4.** Изменение объемной доли NbO (а), уменьшение размера кристаллитов NbO (размер Шеррера) (б), число кристаллитов NbO (в) и изменение параметра порядка *P* (г) в облученных образцах в зависимости от дозы протонов. Квадраты – пластинка 1 в каждой из облучаемых пар, кружки – пластинка 2.

стинок $Nb_3Sn$. Образцы были облучены протонами с энергией около 12 МэВ в циклотроне У-150 НИЦ КИ интегральными дозами в диапазоне от $3 \times 10^{16}$ до $10^{18}$ см$^{-2}$. Облучения проводились для пластинок $Nb_3Sn$, объединенных в пары с толщинами, специально выбранными для достижения характерного профиля повреждений с максимумом во второй пластинке.

Дифракционные измерения были направлены на экспериментальную проверку предсказанного эффекта пика радиационных повреждений, а также для систематического выяснения зависимости структурных дефектов от дозы облучения. Согласно экспериментальным результатам, полученным на пучке станции структурного материаловедения источника синхротронного излучения НИЦ КИ, все образцы, как исходные, так и облученные, характеризуются низким содержанием фазовых примесей с доминирующим NbO. Основные кристаллографические параметры образцов были определены с использованием полнопрофильного уточнения дифракционных картин. Было показано, что количество структурных дефектов постепенно возрастает с увеличением дозы облучения протонами. Эффекты облучения включают в себя радиационное распухание, увеличение микронапряжений и фактора Дебая–Валлера, наблюдается очень заметное увеличение концентрации антиузельных радиационных дефектов, что проявляется в изменении относительных интенсивностей конкретных дифракционных отражений. Показано, что второй образец в каждой паре, облученной в одинаковых условиях, характеризуется более высокой степенью радиационного разупорядочения, что можно рассматривать как экспериментальное подтверждение ожидаемого эффекта пика радиационных повреждений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sweedler A.R., Cox D.E., Moehlecke S.* // J. Nucl. Mater. 1978. V. 72. № 1. P. 50.
2. *Karkin A., Arkhipov V., Goshchitskii B. et al.* // Phys. Status. Solidi. 1976. V. 38. № 2. P. 433.
3. *Pande C.S.* // J. Nucl. Mater. 1978. V. 72. № 1. P. 83.
4. *Pande C.S., Viswanathan R.* // J. Less-Common. Met. 1978. V. 62. P. 119.

5. *McEvoy J. Jr., Decell R., Novak R.* // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. № 3. P. 43.
6. *Cullen G., Novak R.* // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. № 9. P. 3348.
7. *Soell M., Bauer H., Boening K. et al.* // Phys. Lett. A. 1975. V. 51. № 2. P. 83.
8. *Burbank R.D., Dynes R.C., Poate J.M.* // J. Low Temp. Phys. 1979. V. 36. № 5. P. 573.
9. *Wiesmann H., Gurvitch M., Ghosh A. et al.* // J. Low Temp. Phys. 1978. V. 30. № 3–4. P. 513.
10. *Coffey H., Keller E., Patterson A. et al.* // Phys. Rev. 1967. V. 155. № 2. P. 355.
11. *Bode H., Wohlleben K.* // Phys. Lett. A. 1967. V. 24. № 1. P. 25.
12. *Захарченко И.В., Мальцев В.А., Сотников Г.В. и др.* // Влияние облучения на сверхпроводники. М.: Энергоатомиздат, 1983. С. 87.
13. *Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2010. V. 268. P. 11.
14. *Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 95.
15. *Trofimova N.N., Veligzhanin A.A., Murzin V.Yu. et al.* // Nanotech. Russia. 2013. V. 8. P. 396.
16. *Ryazanov A.I., Ballarino A., Bottura L. et al.* // Workshop on “Radiation Effects, Superconducting Magnets and Material”, Wroclaw, Poland, May 12–15, 2014.
17. *Flükiger R., Spina T., Cerutti F. et al.* // Supercond. Sci. Technol. 2017. V. 30. P. 054003.