

***51 Международная Тулиновская Конференция  
по Физике Взаимодействия Заряженных Частиц с Кристаллами  
МГУ им. М.В. Ломоносова 24 – 26 мая 2022 г.***

## **ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ИОННО-ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Н.Н. Андрианова<sup>1)</sup>, А.М. Борисов<sup>1,2,\*</sup>, Е.С. Машкова<sup>3)</sup>,  
М.А. Овчинников<sup>3)</sup>**

***<sup>1</sup>МАИ (Национальный исследовательский университет)***

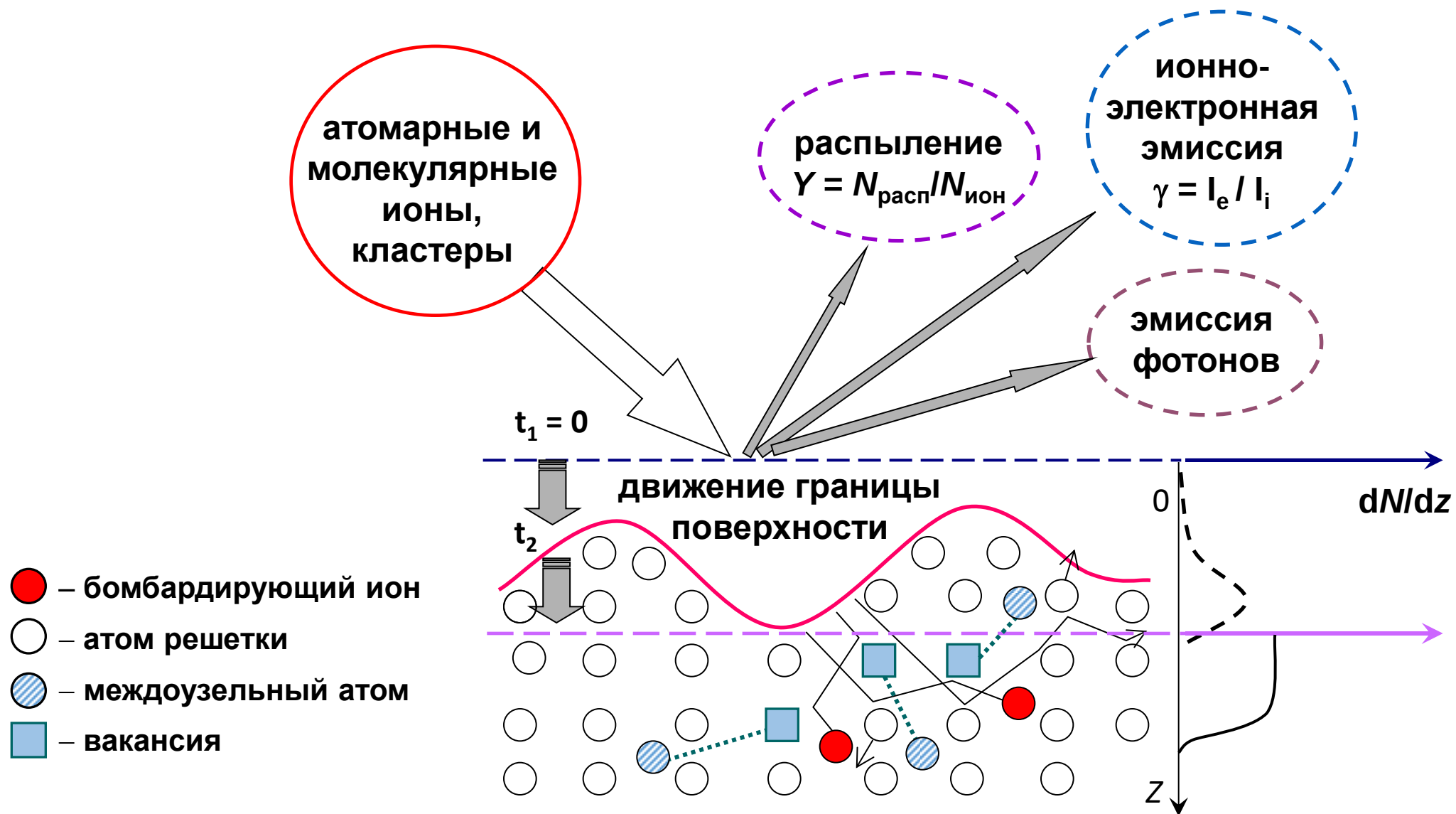
***<sup>2</sup>МГТУ "СТАНКИН"***

***<sup>3</sup>НИИЯФ МГУ***

***\* [anatoly\\_borisov@mail.ru](mailto:anatoly_borisov@mail.ru)***

***Москва, МГУ им. М. В. Ломоносова, 24 мая 2022 г.***

# ЯВЛЕНИЯ И ПРОЦЕССЫ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ МАТЕРИАЛОВ



# РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

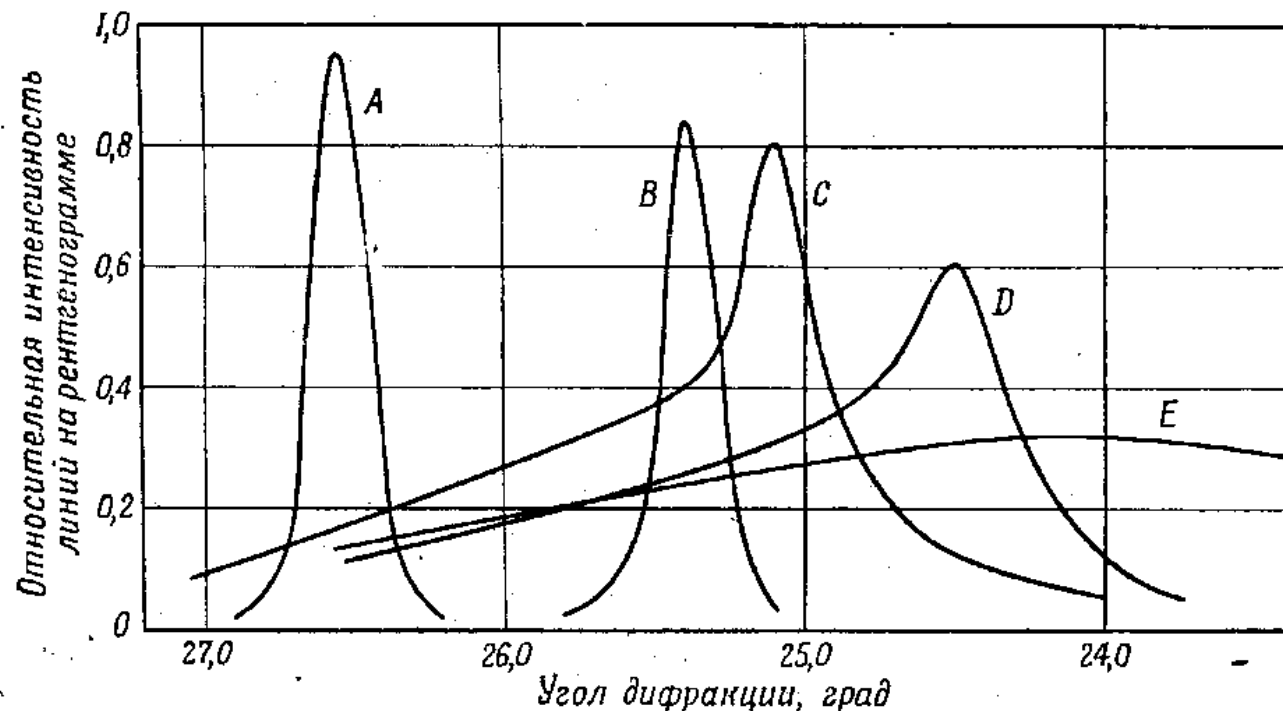
Уровень радиационных повреждений  
(число смещений на атом, СНА)

$$\nu \text{ (dpa)} = \varphi t \sigma_{dam}$$

$\varphi t$  – флюенс облучения  $\sigma_{dam}$  – сечение  
радиационного дефектообразования  
(ASTM, 1989)

|   | $\varphi t$<br>$10^{20} \text{ n/cm}^2$ | $\nu \text{ (dpa)}$ |
|---|-----------------------------------------|---------------------|
| A | 0                                       | 0                   |
| B | 4.39                                    | 0.4                 |
| C | 5.55                                    | 0.5                 |
| D | 7.75                                    | 0.7                 |
| E | 9.69                                    | 0.9                 |

Нейтронное облучение реакторах



Линия (002) на рентгенограммах графита после  
облучения нейтронами

# РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

## Размерные изменения: усадка, разбухание

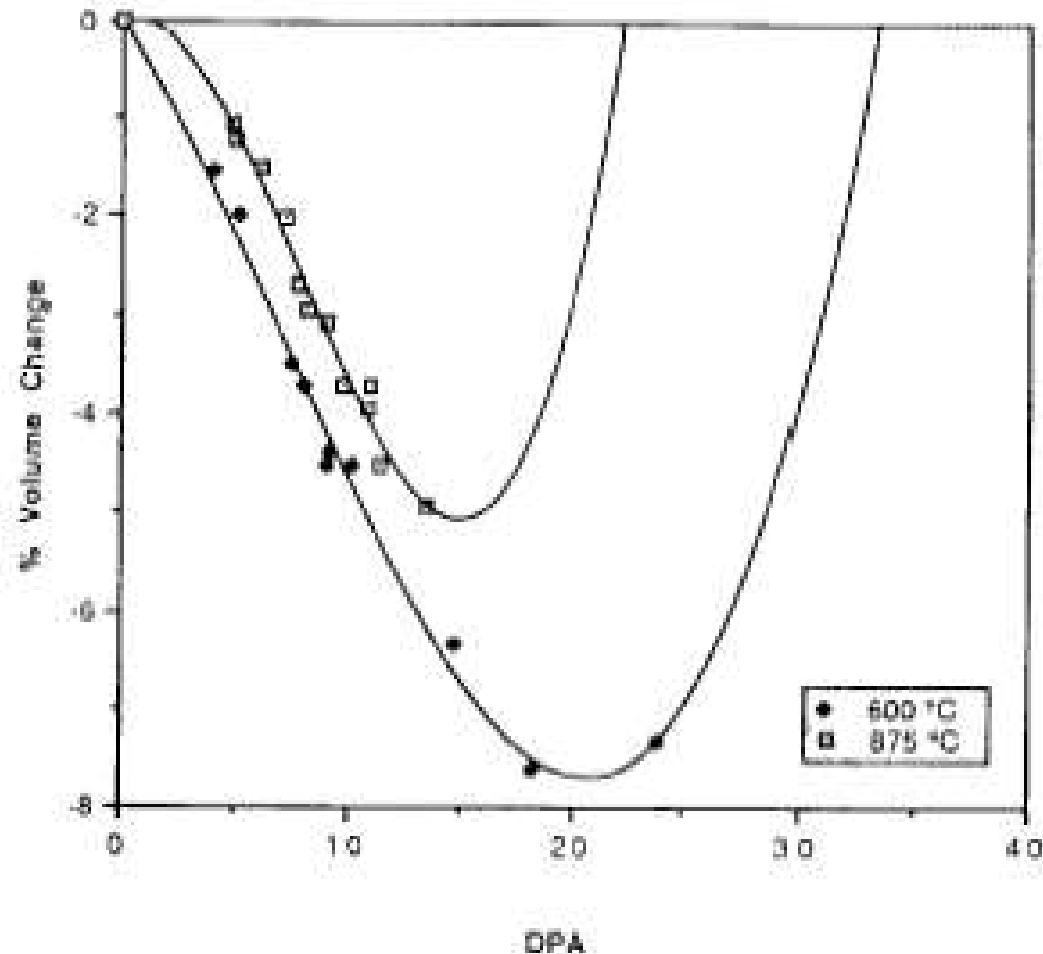


Fig. 2. Neutron irradiation induced volume changes in GraphNOL N3M graphite.

In the High Flux Isotope Reactor (HFIR) at ORNL Maximum fluences of  $4.2 \cdot 10^{26}$  n/m<sup>2</sup> or 28.4 dpa (graphite) were attained.

*Burchell T.D. Eatherly W.P. // J. of Nucl. Mater.1991; 179-181. 205-208*

Вторичное разбухание имеет порог по числу смещений на атом DPA (CHA)

# РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

## Анизотропия свойств и процессов

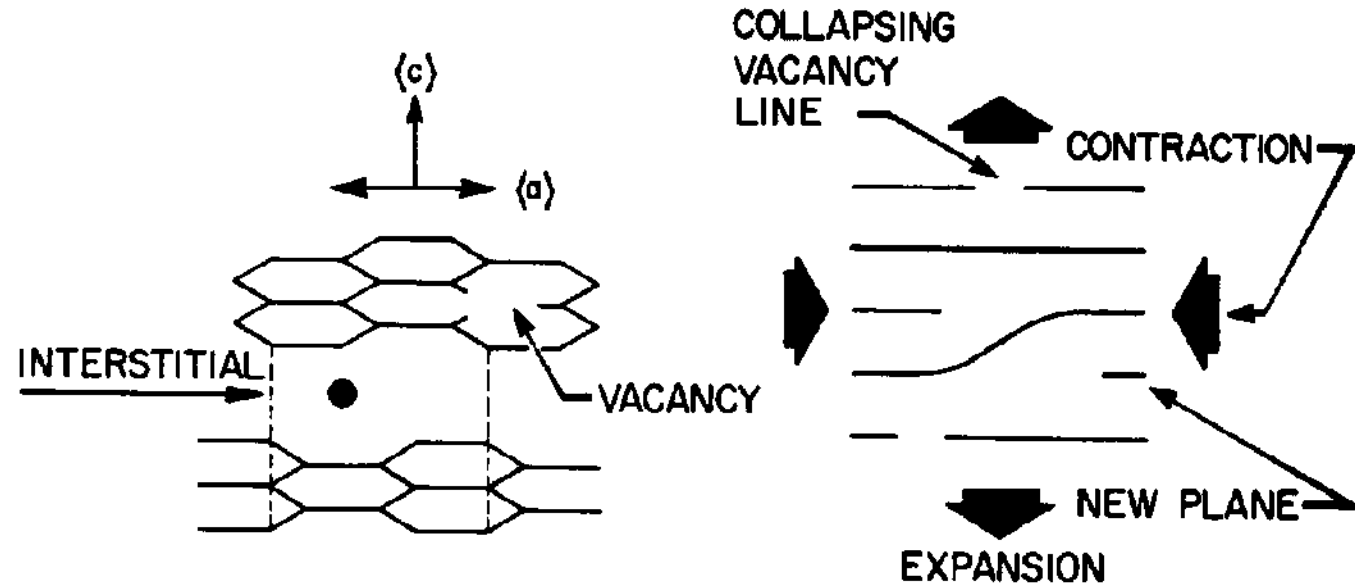
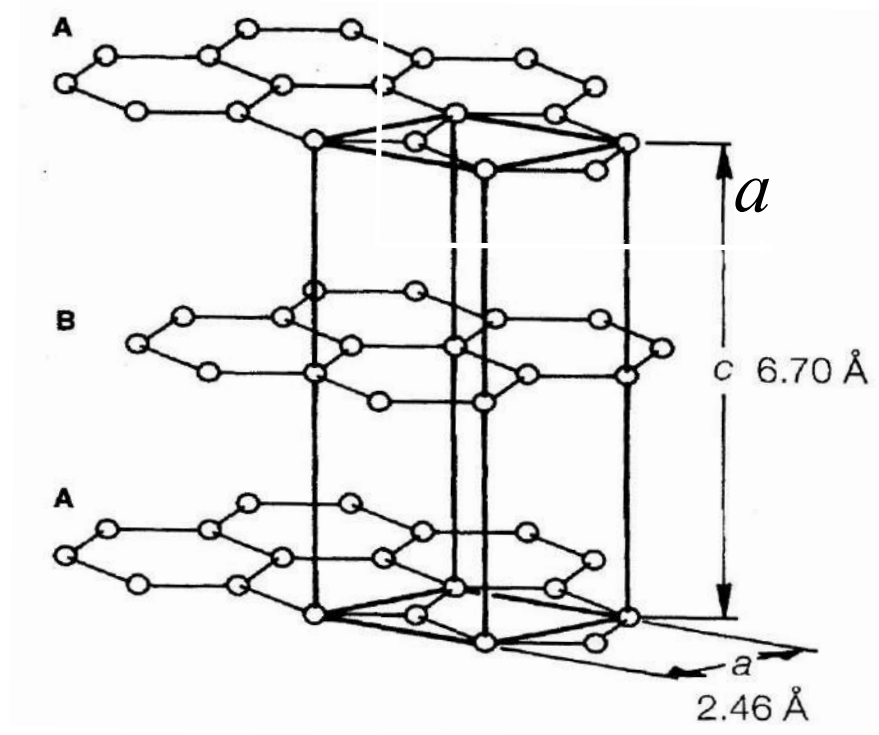


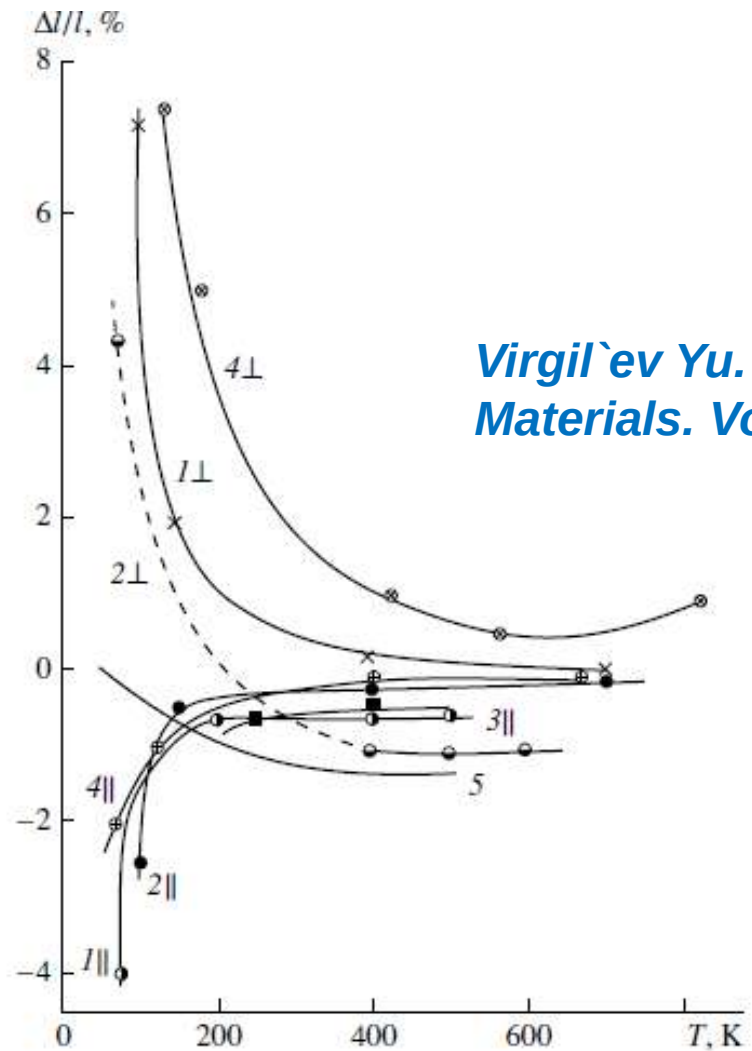
Figure 4. Radiation damage in graphite, showing the induced crystal dimensional changes.

- Теплопроводность  $\Lambda_p / \Lambda_n > 400$
- Электропроводность  $\sigma_p / \sigma_n > 1000$

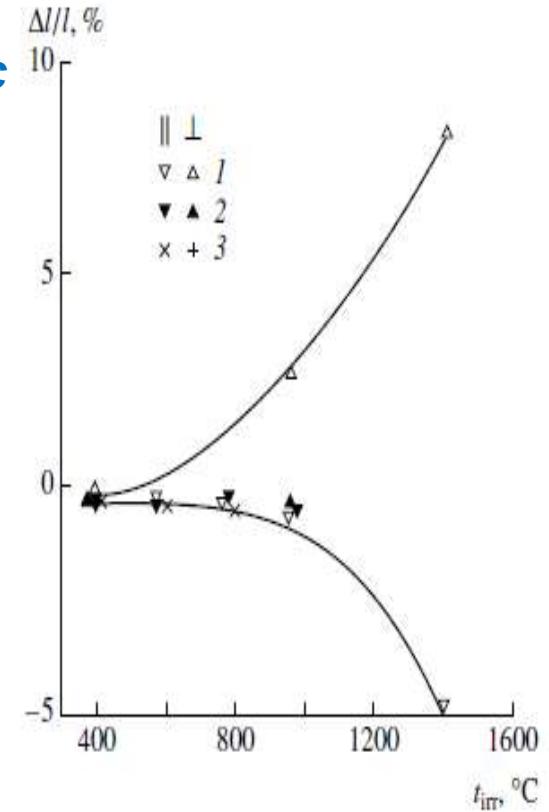
*Burchell T.D. // MRS Bulletin. 1997. V.22(4). P.29.*

## АНИЗОТРОПИЯ РАЗМЕРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ

*Virgil`ev Yu. and Kalyagina I.P. // Inorganic Materials. Vol. 40. Suppl. 1. 2004. P. 33-49*

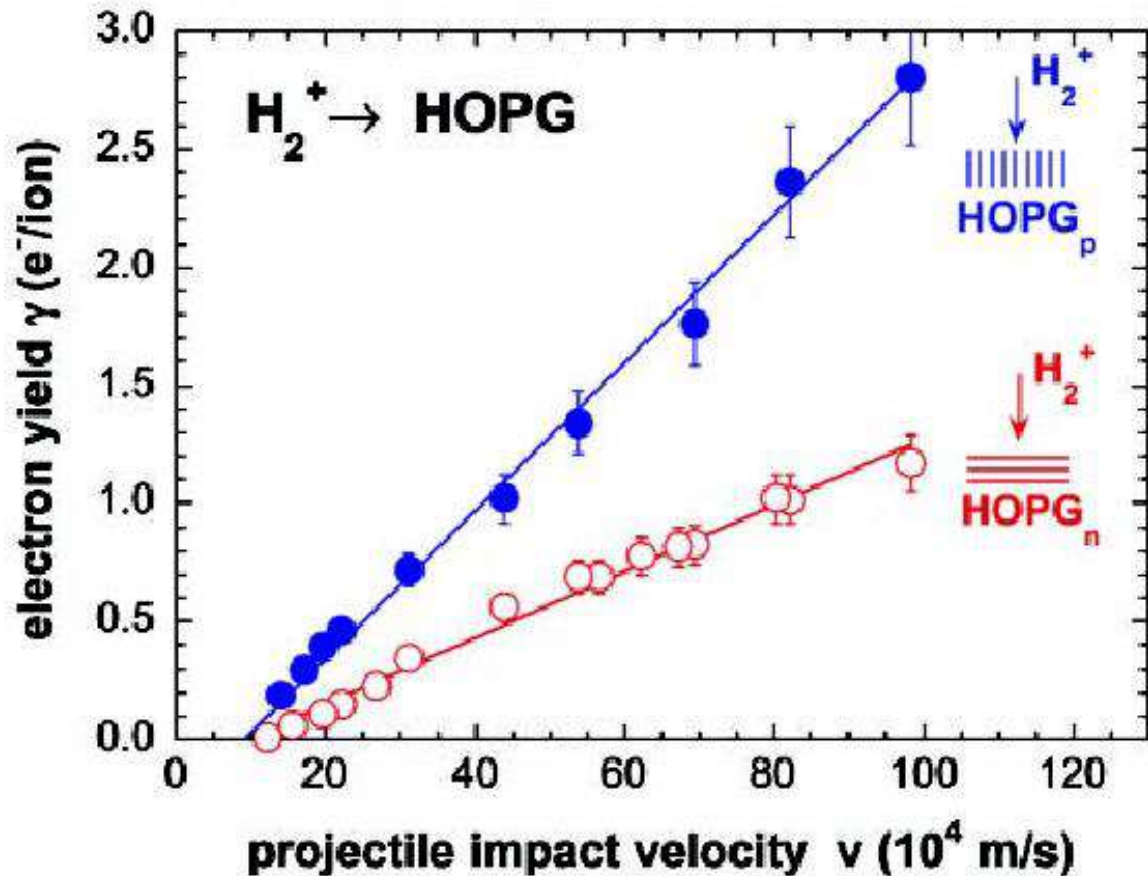


Size changes vs. irradiation temperature for (1) TKM, (2) KUP-VM, (3) 3KUM-P, (4) pyrolytic graphite, and (5) glassy carbon irradiated to of  $3 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ ; samples oriented perpendicular ( $\perp$ ) and parallel ( $\parallel$ ) to the basal plane (across and along the fibers, respectively).



Size changes vs. irradiation temperature for the (1) A05, (2) CX2002U, and (3) N112 composites irradiated to of  $1.1 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ; samples oriented across ( $\perp$ ) and along ( $\parallel$ ) the fibers.

# АНИЗОТРОПИЯ ИОННО-ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ



Высокоориентированный пиролитический графит  
(ВОПГ, HOPG, квазимонокристалл графита)

Осевая текстура с разориентировкой  
кристаллитов мозаики  $< 50^\circ$

Электропроводность  $\sigma_p / \sigma_n > 1000$

*Cernusca S., Fursatz M., Winter H.P., et.al. // Europhys Lett. 2005. V. 70. № 6 P. 768–774*



# ФАКТОРЫ РАДИАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

$\nu$  [dpa],  $T$

I Структурные изменения:

-Аморфизация  $\nu_a(T)$

При  $T \geq T_a$  (температура динамического отжига радиационных нарушений)

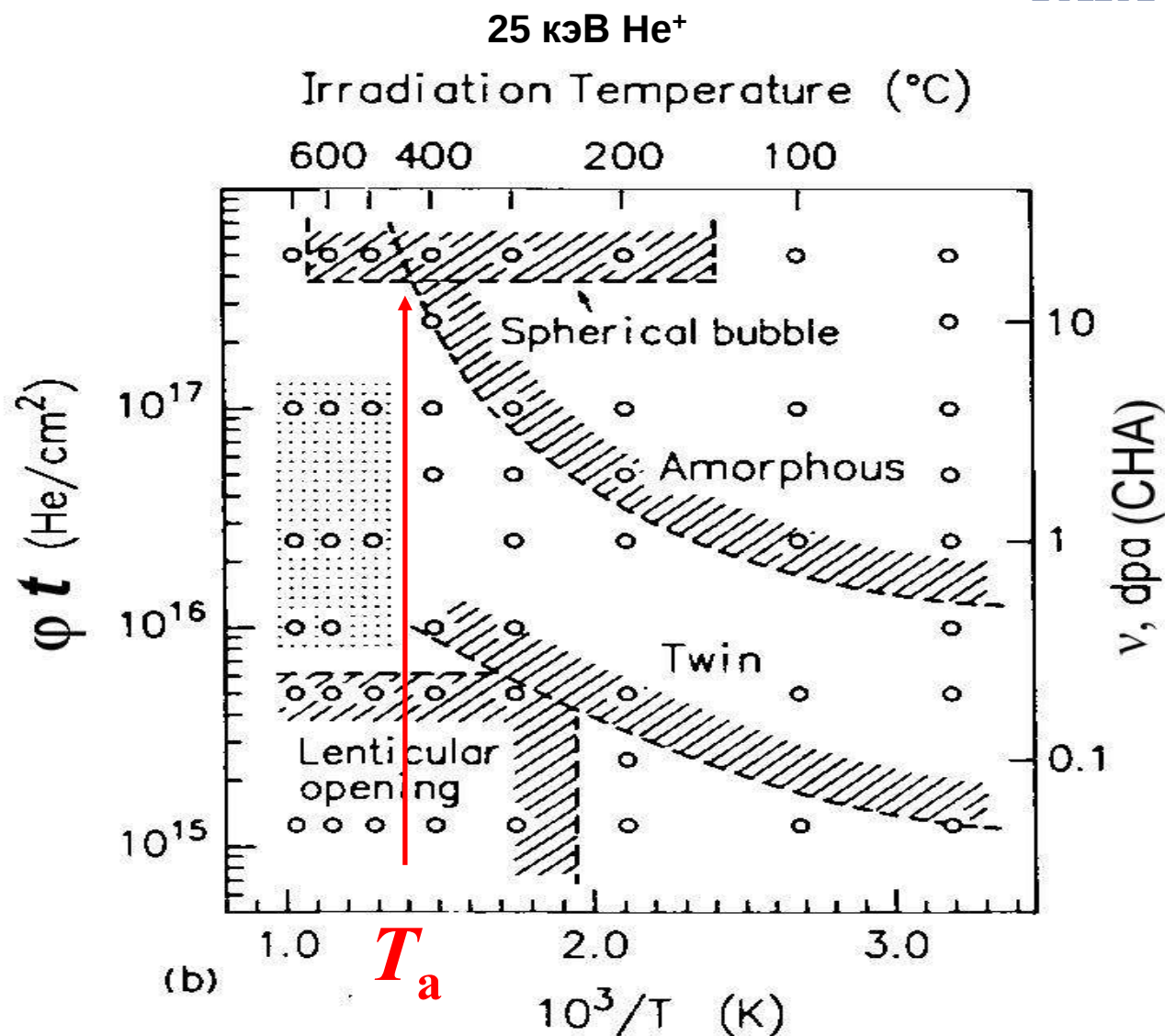
$\nu_a \rightarrow \infty$

Изменение текстуры за счет двойникования (Twin)

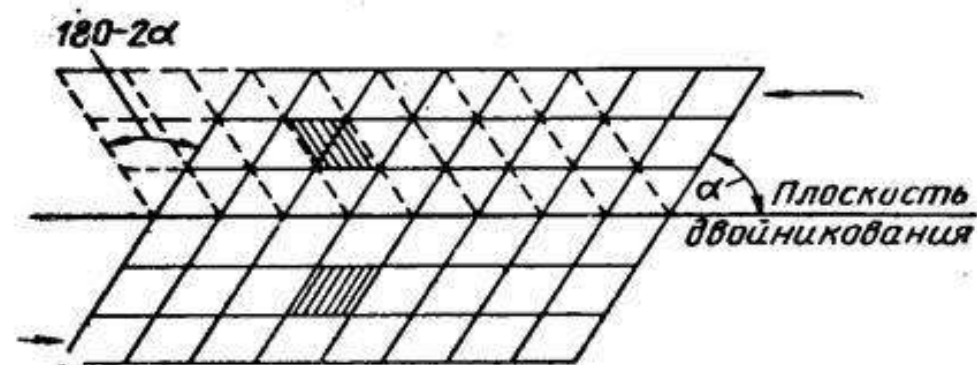
II Морфологические изменения:

- Образование сферических полостей

- Линзообразные (чечевичные) расщелины

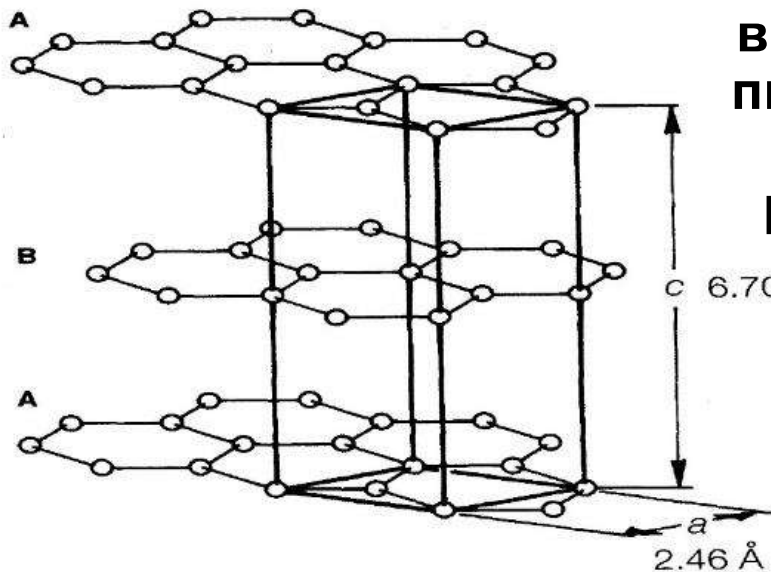


Niwase K., Tanabe J. JNM, 1991;  
Niwase K. IJS, 2012



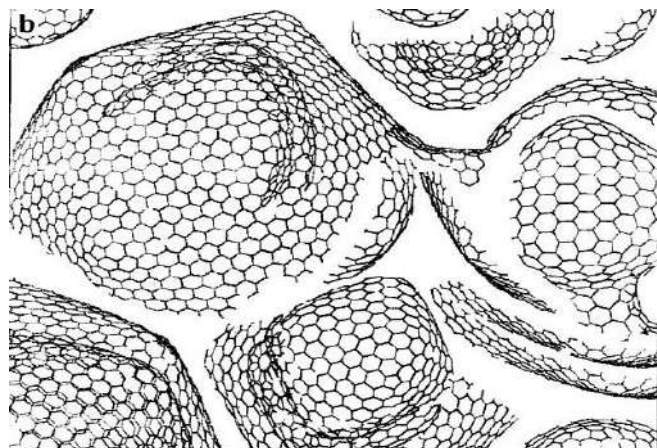


# АКТУАЛЬНЫЕ ОБЪЕКТЫ



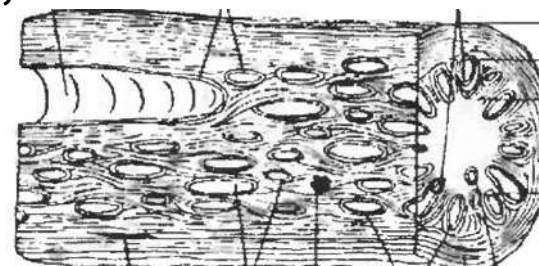
**высокоориентированный  
пирографит (ВОПГ, НОРГ)**

**Поликристаллические,  
полигранулярные  
графиты**

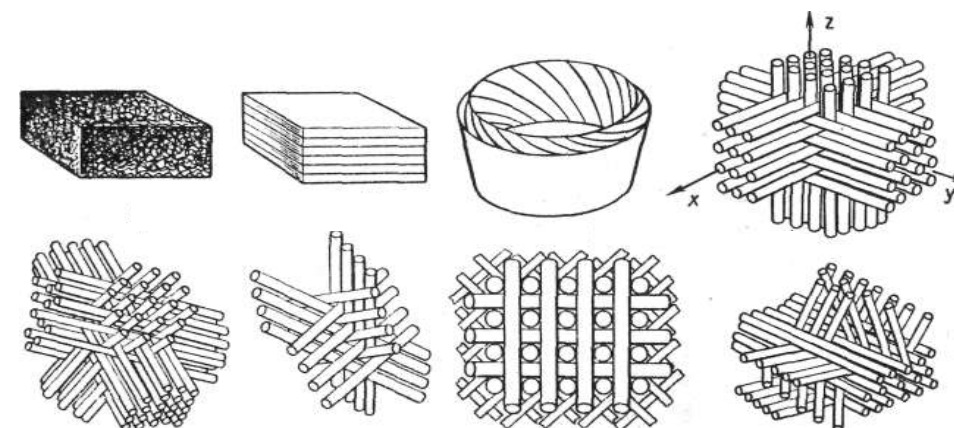


**стеклоуглерод**

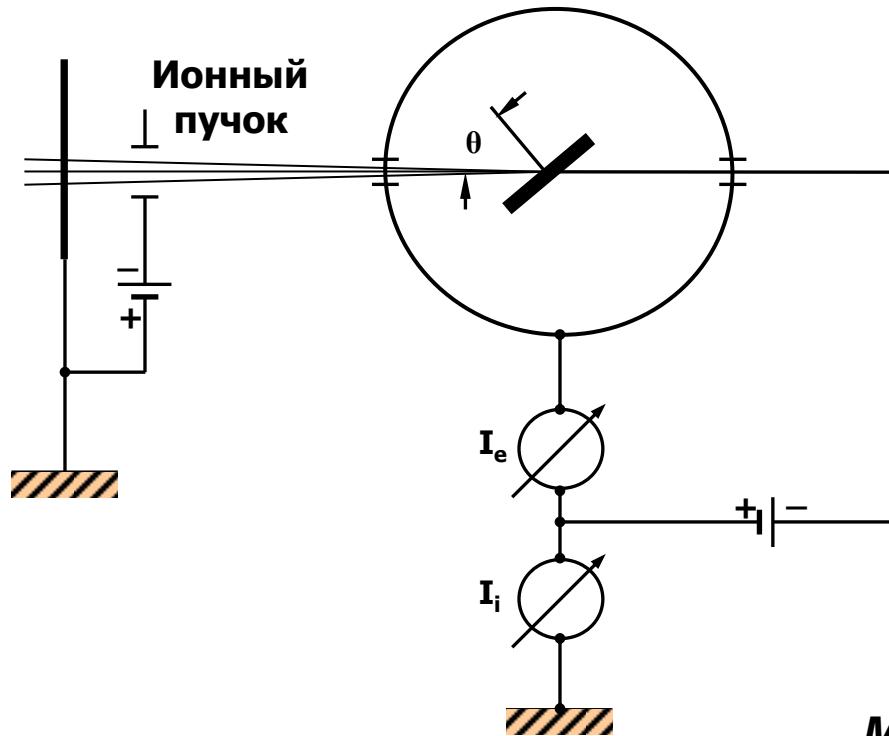
**Углеродные  
волокна,  
ткани**



**углерод-углеродные и  
углерод-керамические композиты**



## ЭКСПЕРИМЕНТ



### Масс-монохроматор НИИЯФ

Ионы:  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,

Энергия ионов **6 - 30 кэВ**

Плотность потока до  $0.3 \text{ мА/см}^2$   
( $10^{15}$  ион/с  $\text{см}^2$ ). Температура **20 – 600°C**

**Флюенс  $10^{18}$  ион/см $^2$  за 20 минут**

### МИШЕНИ

- поликристаллические графиты (МПГ-8, РОСО-AXF-5Q)
- Высокоориентированный пирографит
  - HOPG (УПВ-1Т)
- стеклоуглероды (СУ-1300, СУ-2000, СУ-2500)
  - Углеродные волокна

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- Мониторинг ионного облучения с регистрацией ионно-электронной эмиссии  $\gamma = I_e / I_i$  через 1-2 мин с  $\Delta\varphi t \sim 10^{17}$  ион/см $^2$  и распылением  $\sim R_p$ 
  - Дифракция быстрых электронов на отражение (*Кристаллическая структура*)
  - Лазерная гониофотометрия, растровая электронная, зондовая и оптическая микроскопия (*Морфология поверхности*)
    - Резерфордовское обратное рассеяние (*Элементный состав*)
- Спектроскопия комбинационного рассеяния света (спектрометр Horiba Yvon T64000) на длине волны 488 и 514,5 нм.



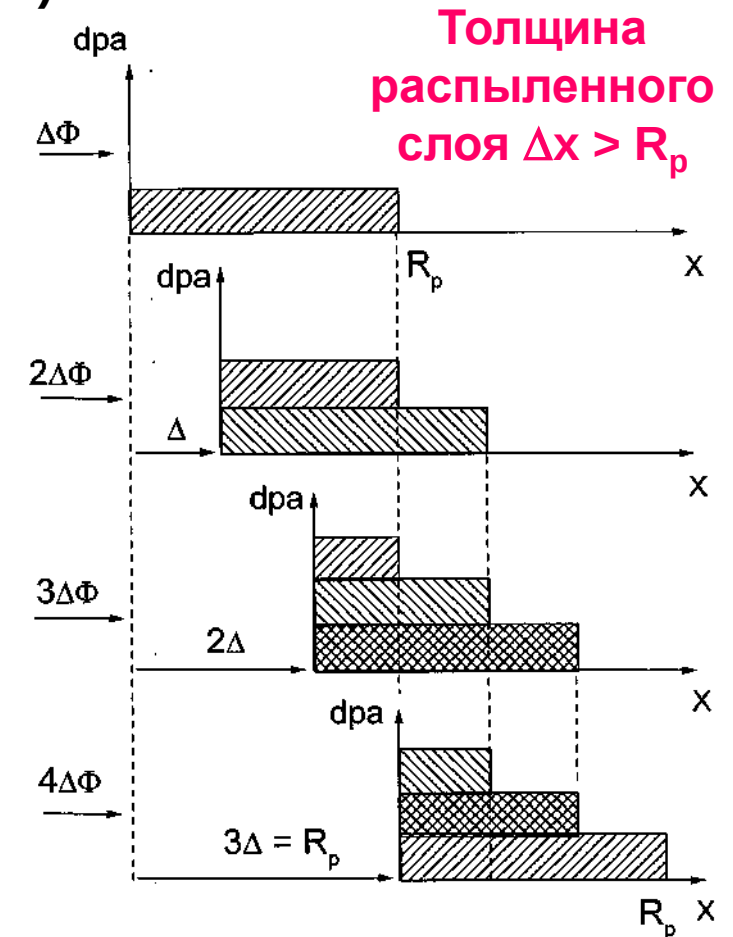
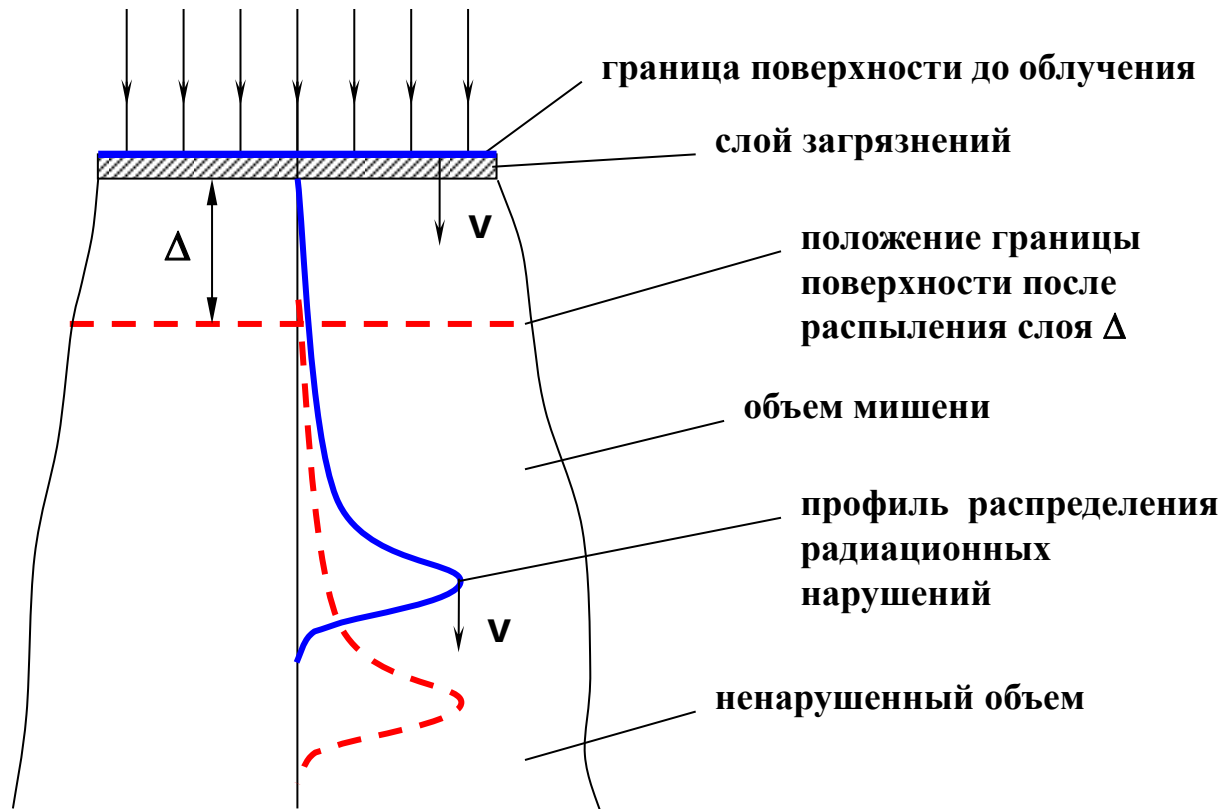
**Масс-монохроматор на энергии ионов от 5-35 кэВ. Разделение пучка ускоренных ионов по массам в неоднородном магнитном поле зигбановского типа с стигматической фокусировкой ионов. Магнит имеет форму сектора с углом 67 градусов. Радиус равновесной траектории 500 мм., угол отклонения пучка 73 градуса. Плотность пучка в фокусе установки достигает 2 мА/см<sup>2</sup>. Поперечное сечение ионного пучка ~0.3 см<sup>2</sup>. Ионный пучок получается в дуговом ионном источнике с продольным магнитным полем.**



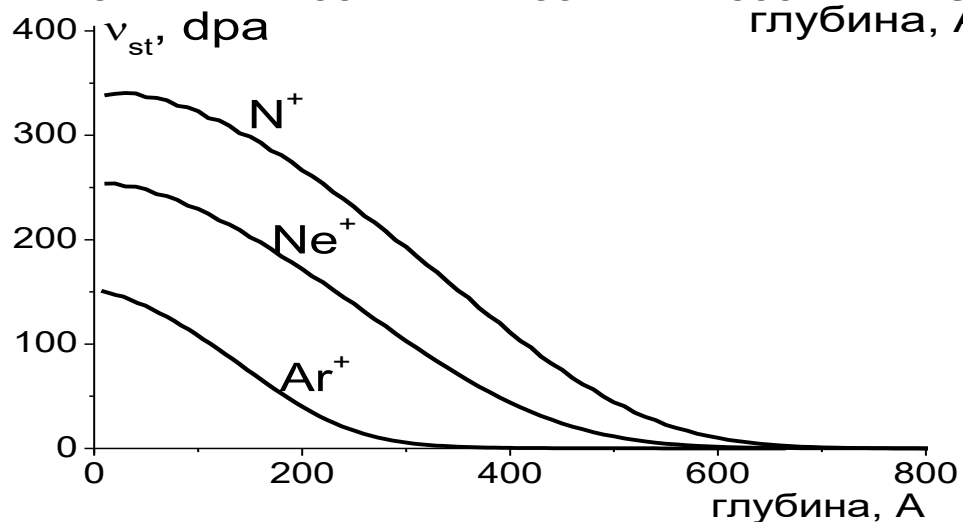
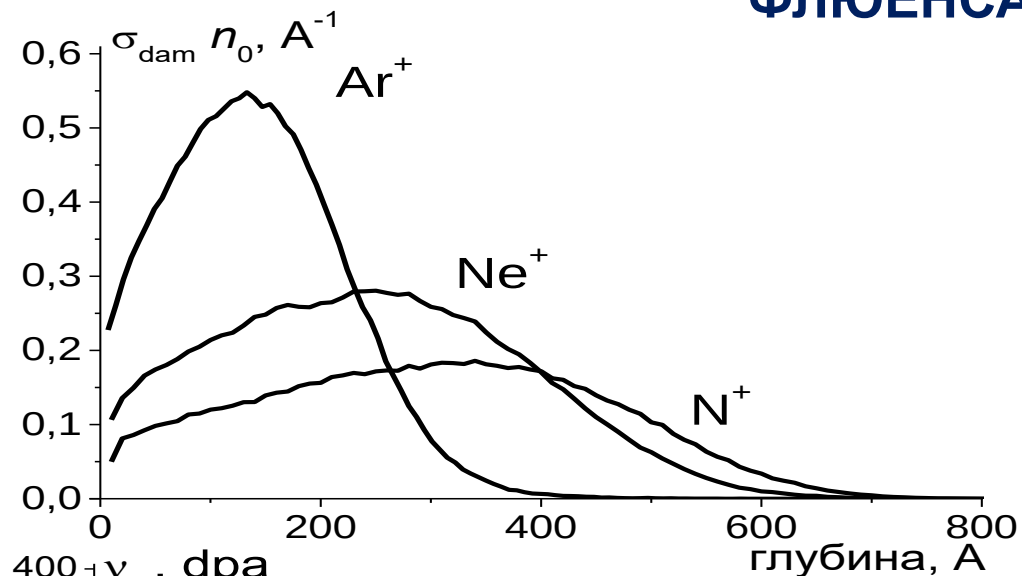
# ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ВЫСОКОДОЗНОГО ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Уровень первичных радиационных повреждений СНА, dpa с учетом распыления поверхности

Высокие флюенсы ионного облучения  $\Rightarrow$  динамически-равновесные условия  $\Rightarrow v_{st}(dpa)$



# СТАЦИОНАРНЫЙ УРОВЕНЬ ПЕРВИЧНЫХ РАДИАЦИОННЫХ НАРУШЕНИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ФЛЮЕНСАХ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ



Моделирование для графита, SRIM

Авилкина В.С., Андрианова Н.Н., Борисов А.М.,  
Машкова Е.С. Изв. РАН. Сер. Физ. 2012. Т. 76. С.586.

$$v [dpa] = \varphi t \sigma_{dam}$$

$\varphi t$  – флюенс облучения,

$\sigma_{dam} = 0.4 S_n / E_d$ ,  $x \leq R_d$  (P.Sigmund, 1969),  
 $E_d$  – пороговая энергия дефектообразования

$S_n$  – сечение ядерного торможения

При  $\varphi t \rightarrow \infty$ , с учетом движения границы при распылении стационарный уровень при  $x \leq R_d$

$$v(x) = \frac{n_0}{Y} \int_x^{R_d} dx' \cdot \sigma_{dam}(x')$$

$n_0$  – атомная концентрация мишени;

$Y$  – коэффициент распыления;

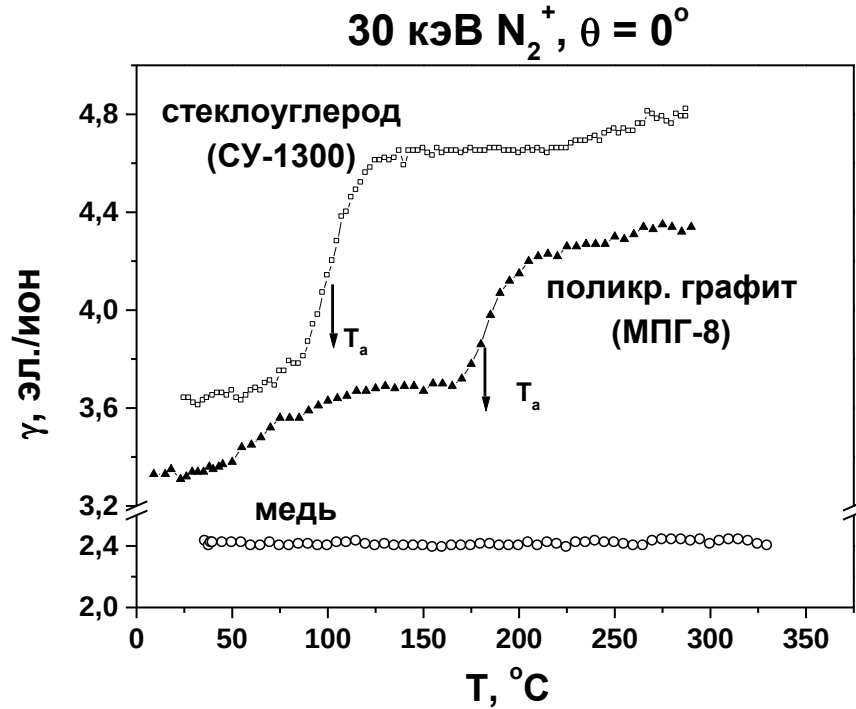
$R_d$  – глубина дефектообразования

$$v(x) \propto \frac{R_d(E)}{\Delta x} \cdot \frac{E_c}{E_d} \cdot \left(1 - \frac{x}{R_d(E)}\right)$$

$E_c$  – энергия связи атомов на поверхности

$\Delta x \approx 5A$  – глубина выхода распыленных атомов

# ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ИОННО-ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ И СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ



Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Немов А.С., Питуримова Е.А., Хохлов А.Ф. // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2003. Вып.1. С. 8.

$$\gamma \approx \rho \sigma_e w \lambda / \cos \theta.$$

$\rho$  - атомная плотность,  $\sigma_e$  - сечение ионизации,  $w$  - вероятность выхода электронов,  $\lambda$  - средний пробег вторичных электронов.

*Parilis E.S. et. al. Atomic Collisions on Solid Surfaces, North-Holland, Amsterdam, 1993*

Ступенчатое увеличение  $\gamma$  при  $T_a$  связано с увеличением  $\lambda$  при переходе от разупорядоченной структуры при  $T < T_a$  к кристаллической при  $T > T_a$ .

*Borisov A.M., Mashkova E.S, Nucl. Instr. Meth. B 258 (2007) 109.*

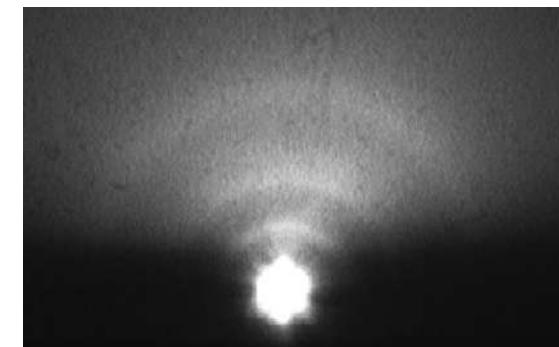
поликристаллический графит



Аморфизация при  $T < T_a$  (RT)

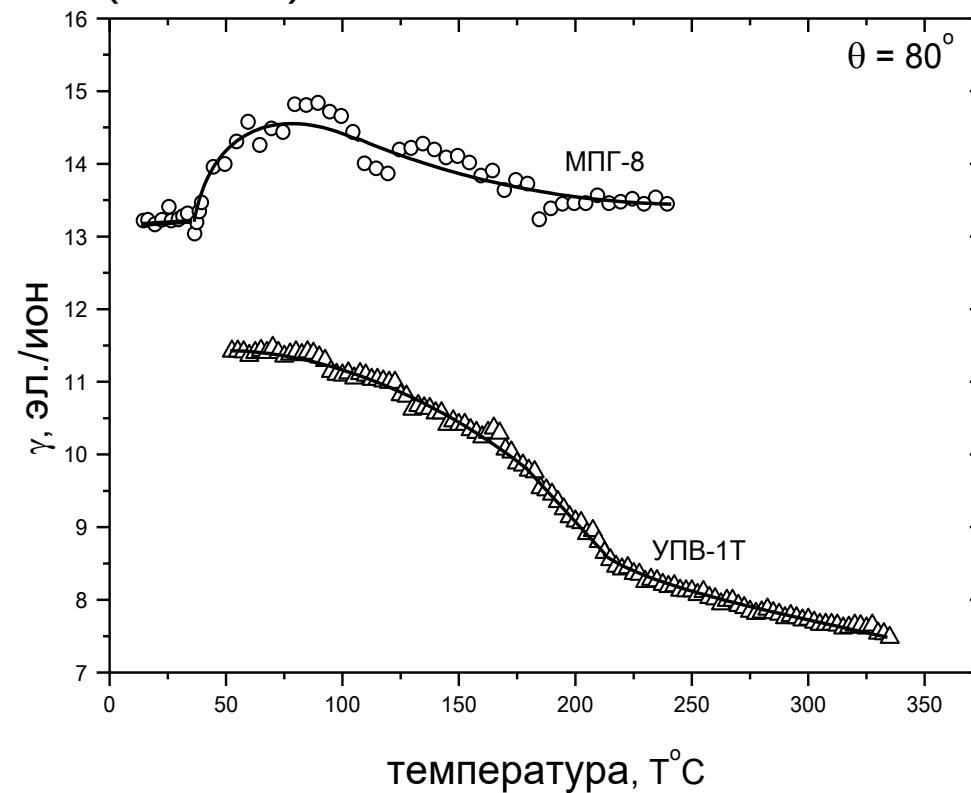
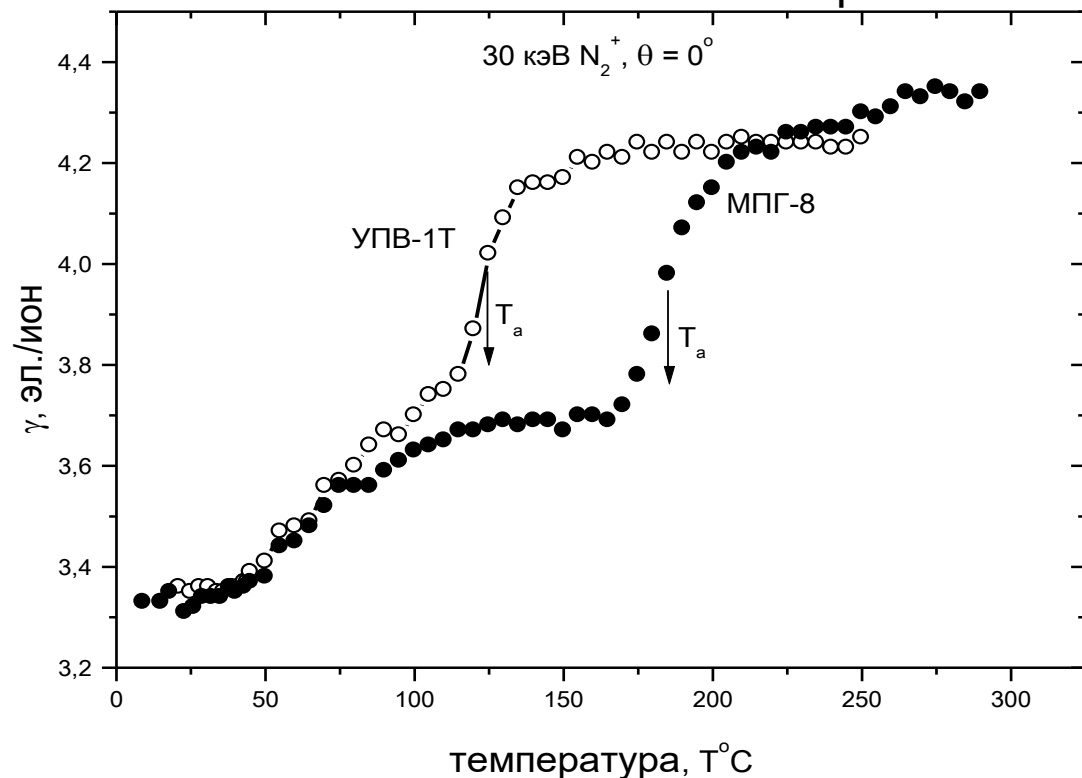


Динамический отжиг при  $T > T_a$  (300°C)



# УГЛОВЫЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ИОННО-ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

Graphite MPG-8 , НОРГ (УПВ-1Т)



$$\gamma(\theta) = \rho \sigma_e \lambda w / \cos \theta [1 - \lambda / (R_e \cos \theta) (1 - \exp(-R_e \cos \theta / \lambda))] ]$$

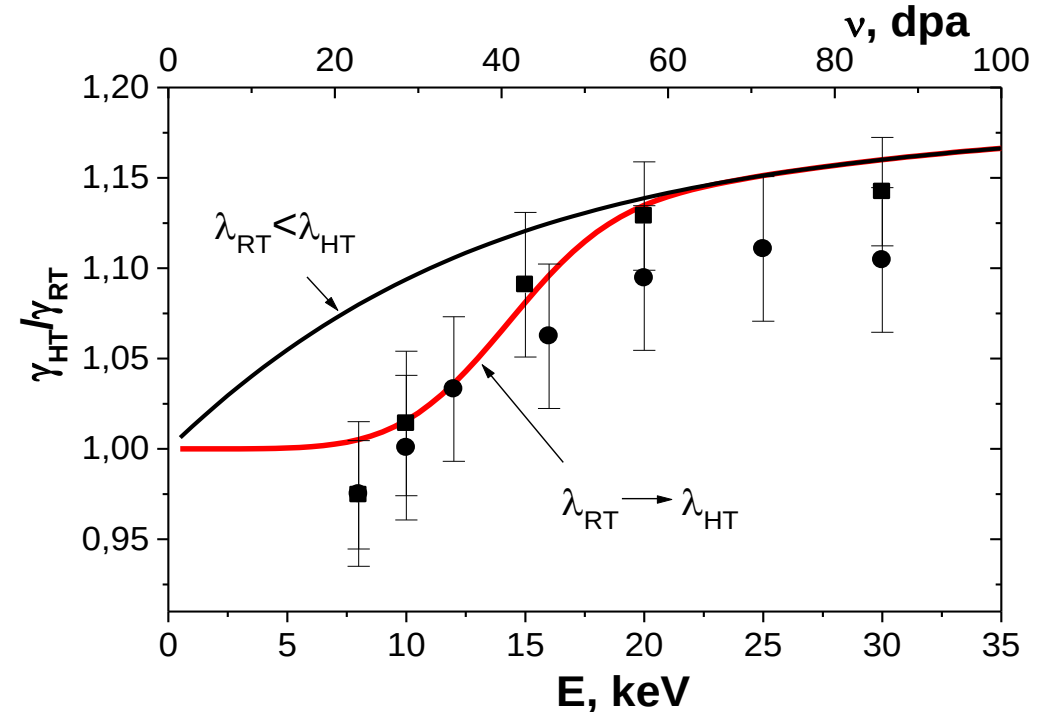
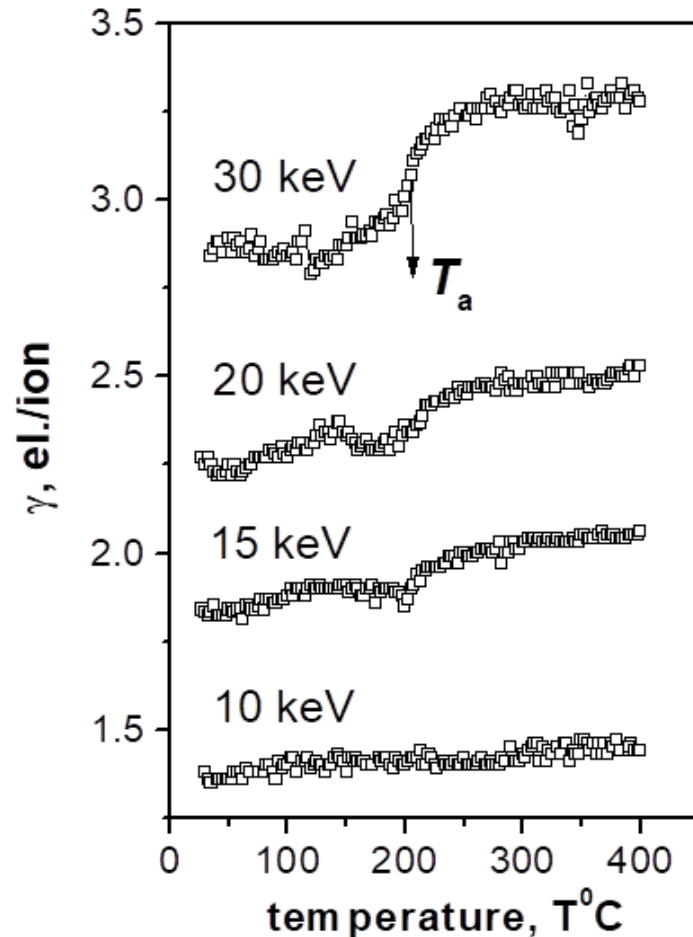
$\rho$  - атомная плотность,  $\sigma_e$  – сечение ионизации,  $w$  – вероятность выхода электронов,  $\lambda$  - средний пробег вторичных электронов,  $R_e$  - пробег ионов с ионизацией атомов мишени.

*A.M. Borisov, E.S. Mashkova, A.S. Nemov, E.S. Parilis // NIMB B 230 (2005) 443–448*



# МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ПОРОГОВОГО УРОВНЯ РАДИАЦИОННЫХ СМЕЩЕНИЙ, ПРИВОДЯЩЕГО К АМОРФИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Температурные зависимости  $\gamma(T)$   
при различной энергии ионов  
**Ar<sup>+</sup> - MPG-8**



$$\frac{\gamma_{HT}}{\gamma_{RT}} = \frac{\lambda_{HT} [1 - \lambda_{HT} / R_e (1 - \exp(-R_e / \lambda_{HT}))]}{\lambda_{RT} [1 - \lambda_{RT} / R_e (1 - \exp(-R_e / \lambda_{RT}))]}$$

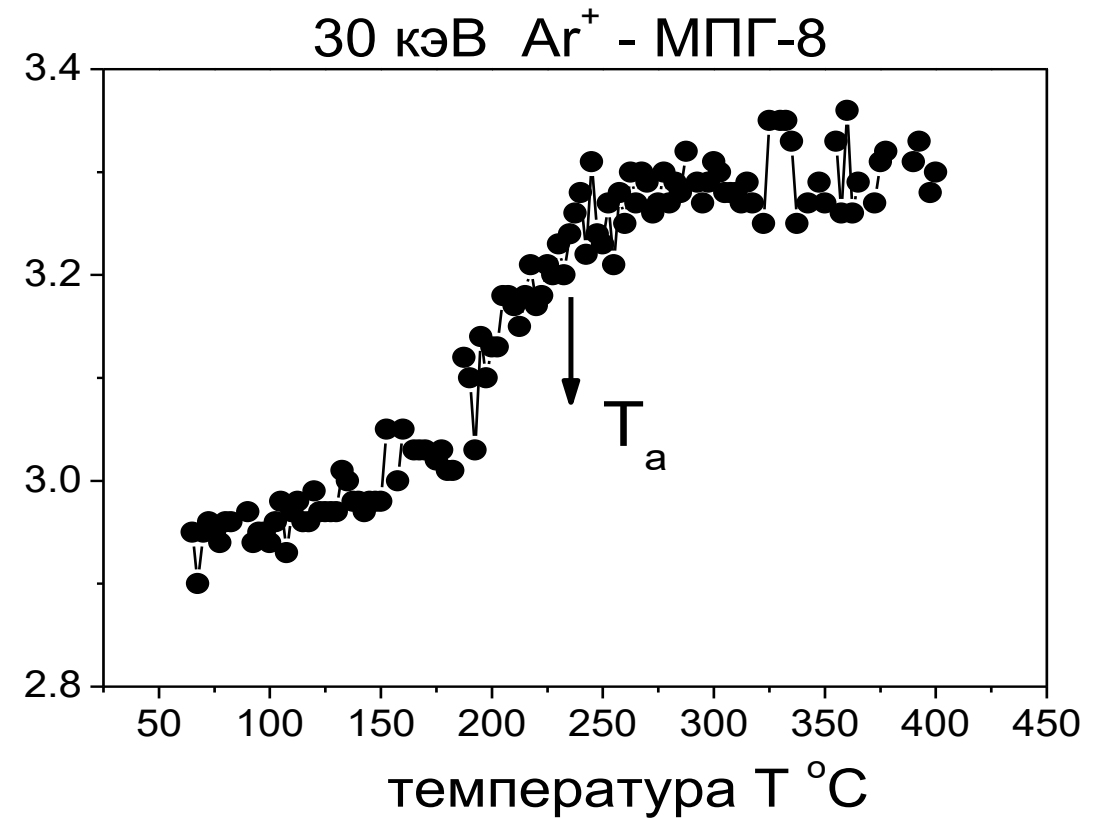
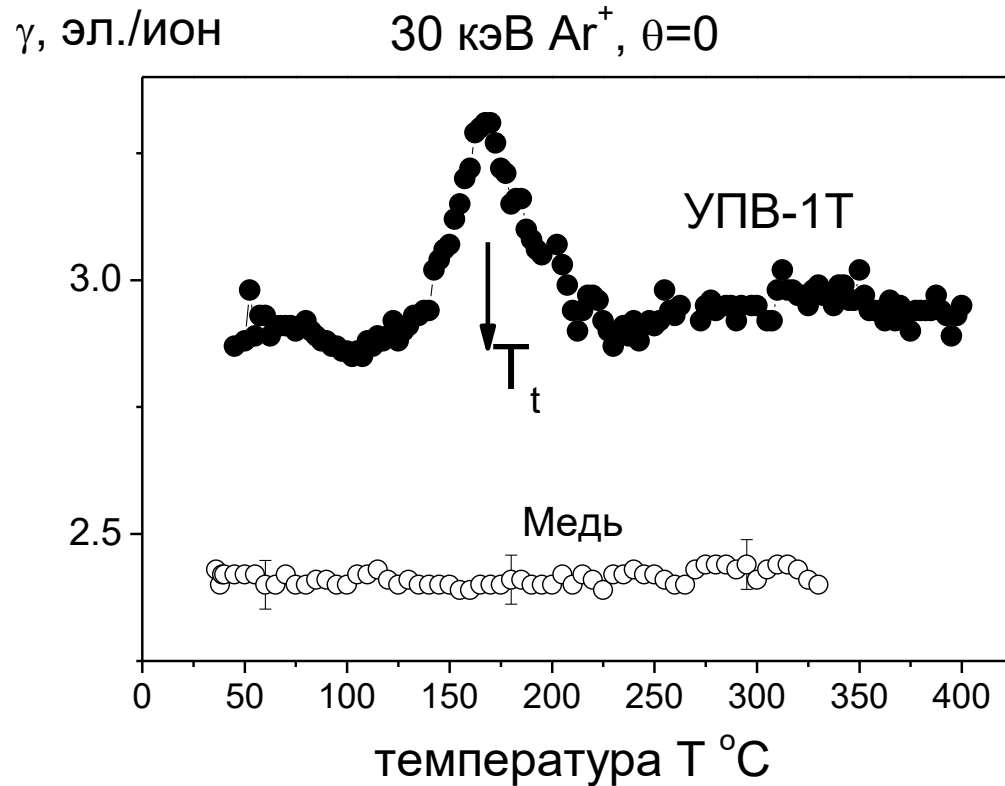
$$\lambda(\nu) = \lambda_{HT} - f_a (\lambda_{HT} - \lambda_{RT})$$

$$f_a = \frac{1}{2} \{1 + \operatorname{erf}[(\nu - \nu_d) / k]\}$$

$$T_a = 170 \text{ }^\circ\text{C}, E_{am} = 14 \text{ кэВ}, \nu_{am}(RT) = 60 \text{ dpa}$$

V.S. Avilkina, N.N. Andrianova, A.M. Borisov, E.S. Mashkova, E.S. Parilis // NIMB B 269 (2011) 995–998

# ИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ ВОПГ (квазимонокристалл графита)

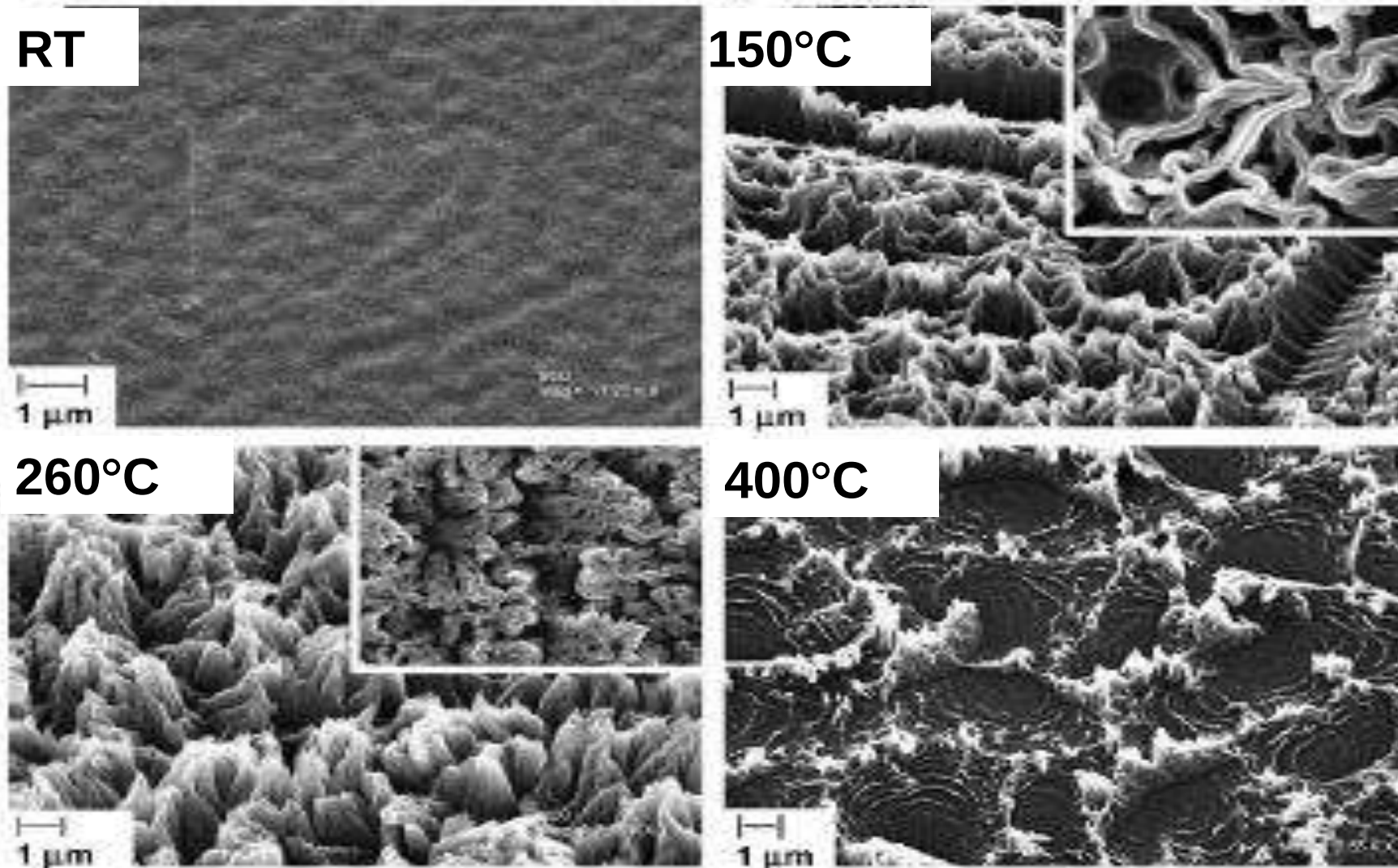


$$\gamma \approx \rho \sigma_e w \lambda / \cos \theta$$

- переход аморфное -> кристаллическое =>  $\lambda \uparrow (T_a)$
- переход поликристалл -> текстура =>  $\lambda \downarrow (T > T_t)$
- конусная морфология ->  $\theta \uparrow \Rightarrow \gamma \uparrow$  (пик при  $T = T_t$ )

Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Parilis E.S., Pitirimova E.A., Timofeev M.A. Vacuum 2010. V.84. P.1033.

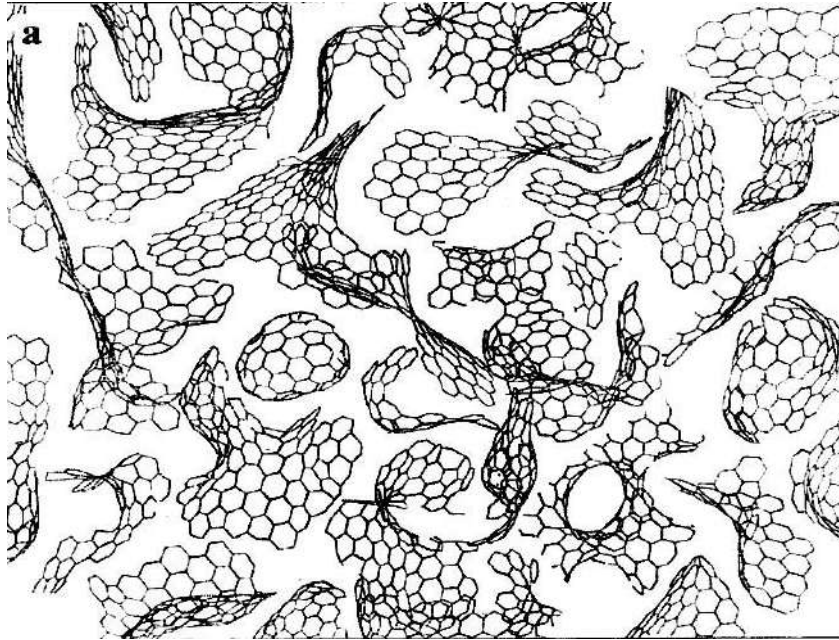
# ИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ ВОПГ (квазимонокристалл графита) 30 кэВ Ar<sup>+</sup> - УПВ-1Т





# Стеклоуглерод

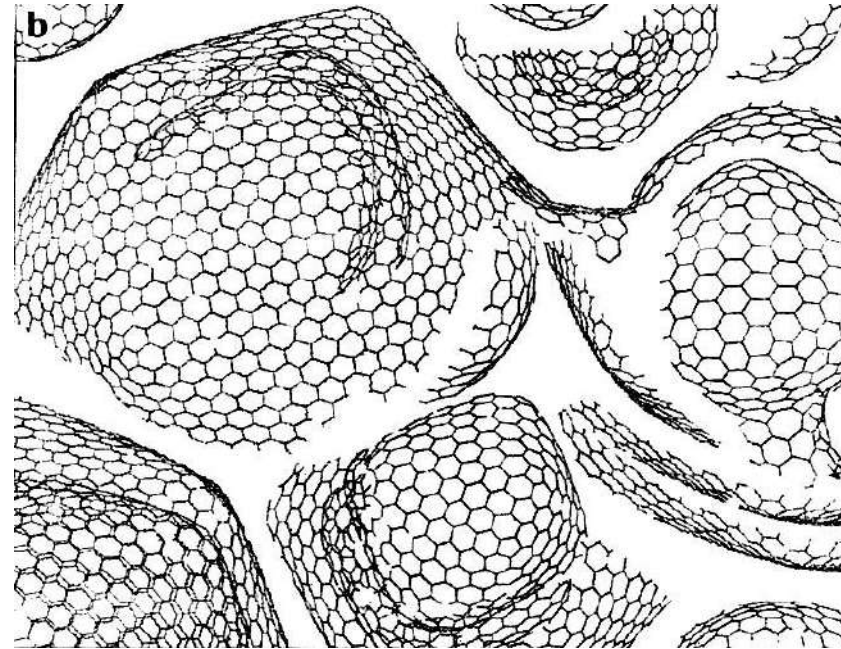
*low-temperature*



$T_{tr} \sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

tightly curled single carbon layers and  
nanopores

*high-temperature*



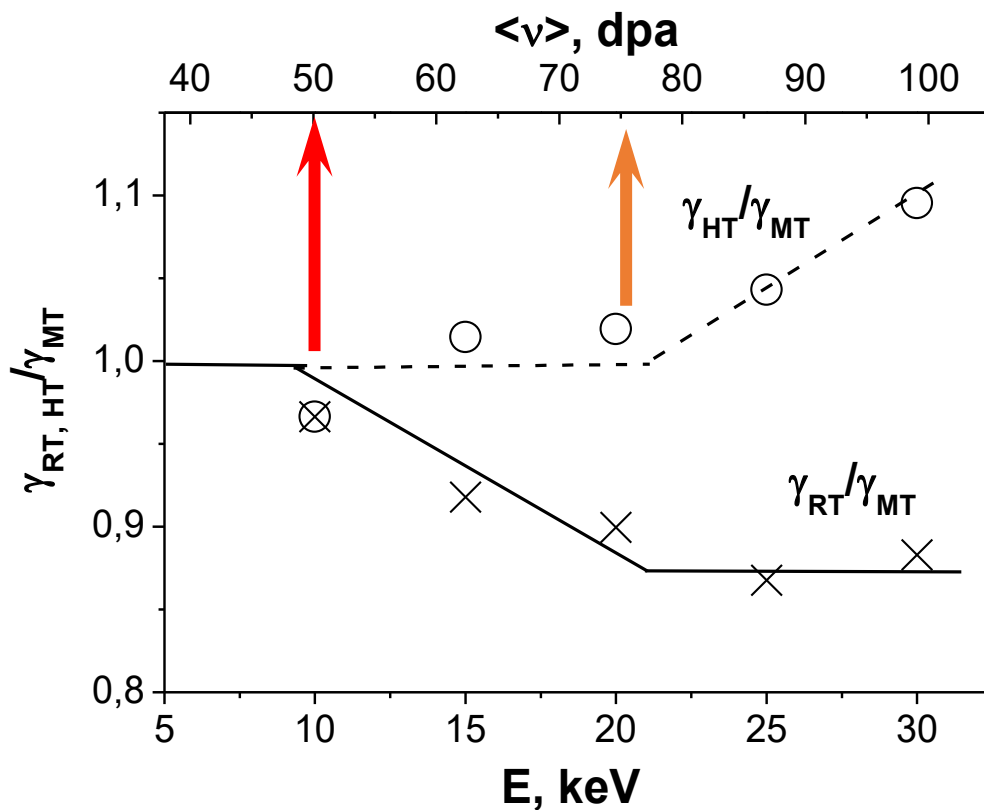
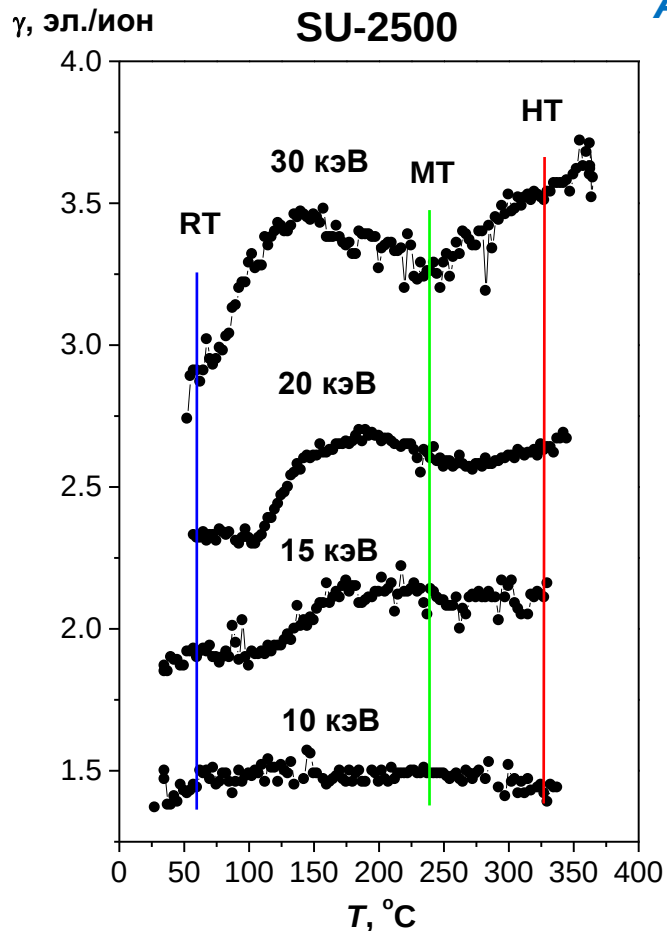
$T_{tr} \sim 2800\text{ }^{\circ}\text{C}$

rather imperfect multilayer giant  
fullerene

*Harris P.J.F., Phil. Mag. 84. No 29 (2004) 3159.*

# ИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ СТЕКЛОУГЛЕРОДОВ

Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Virgiliev Yu.S. // NIMB 2013. V.315. P.240.



стеклоуглерод СУ-2500

Состояние структуры  
поверхностного слоя

**аморфизация**

$\nu_{am} > 50$  dpa

**Нанокристаллическое  
состояние**

$50 \text{ dpa} < \nu_{am} < 75 \text{ dpa}$

**Полигранулярное  
состояние**

$\nu_{pgr} > 75$  dpa

Ионное облучение стеклоуглеродов приводит к разупорядочению наноглобулярной структуры при температурах, близких к комнатной, нанокристаллическому состоянию при температурах 140 – 250°C и полигранулярному состоянию при повышенных температурах. Оба структурных перехода проявляют пороговый по уровню  $\nu$  радиационных нарушений характер.

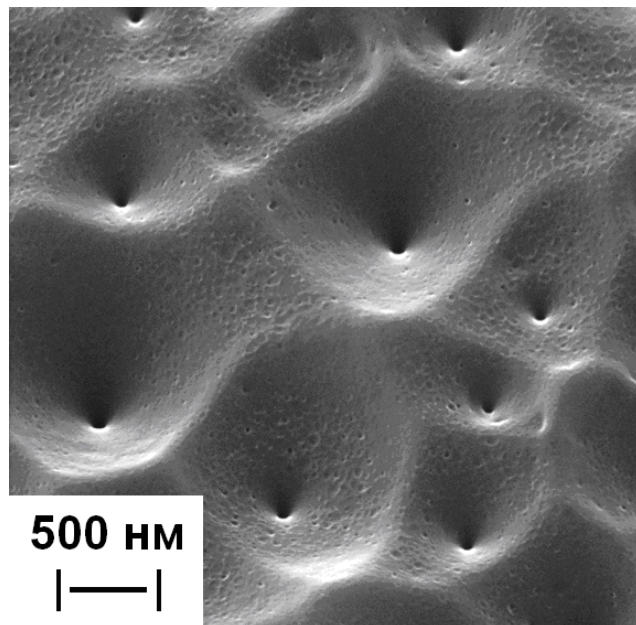
# ИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ СТЕКЛОУГЛЕРОДА

Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А., Макунин А.В., Машкова Е.С., Овчинников М.А.

// Поверхность. 2019. № 9. С. 20.

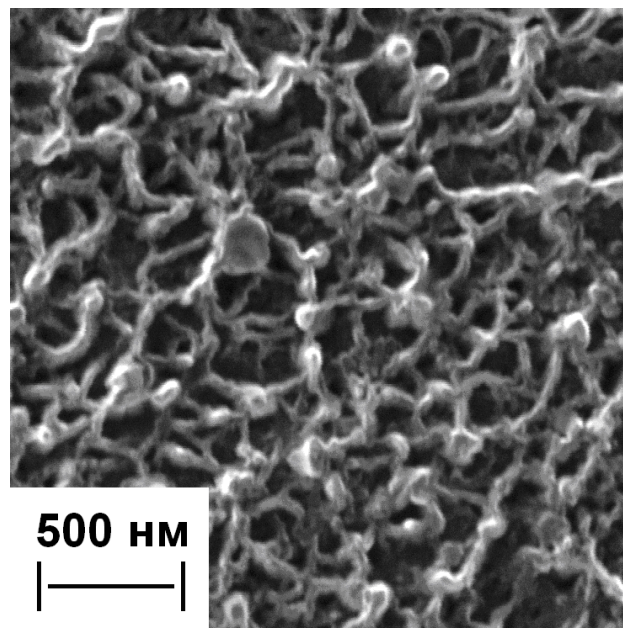
Поверхность СУ-2500 после высокодозного облучения ионами  $\text{Ar}^+$  энергии 30 кэВ

комнатная температура

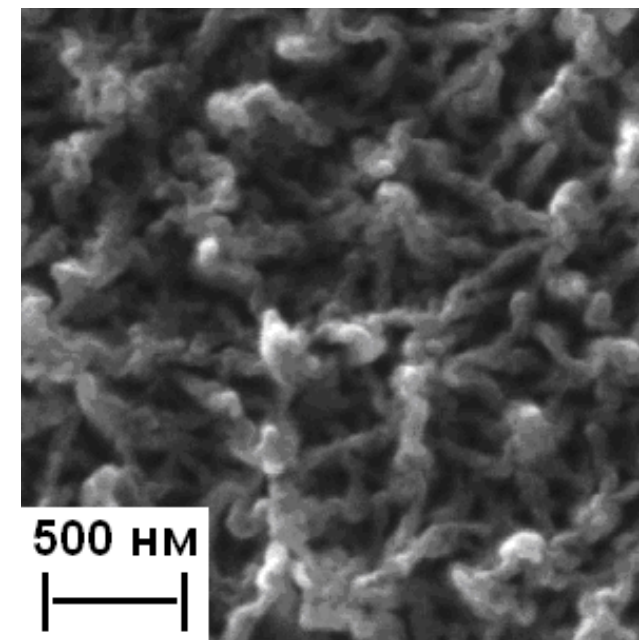


$v_{am} > 50 \text{ dpa}$

$T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$



$T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$

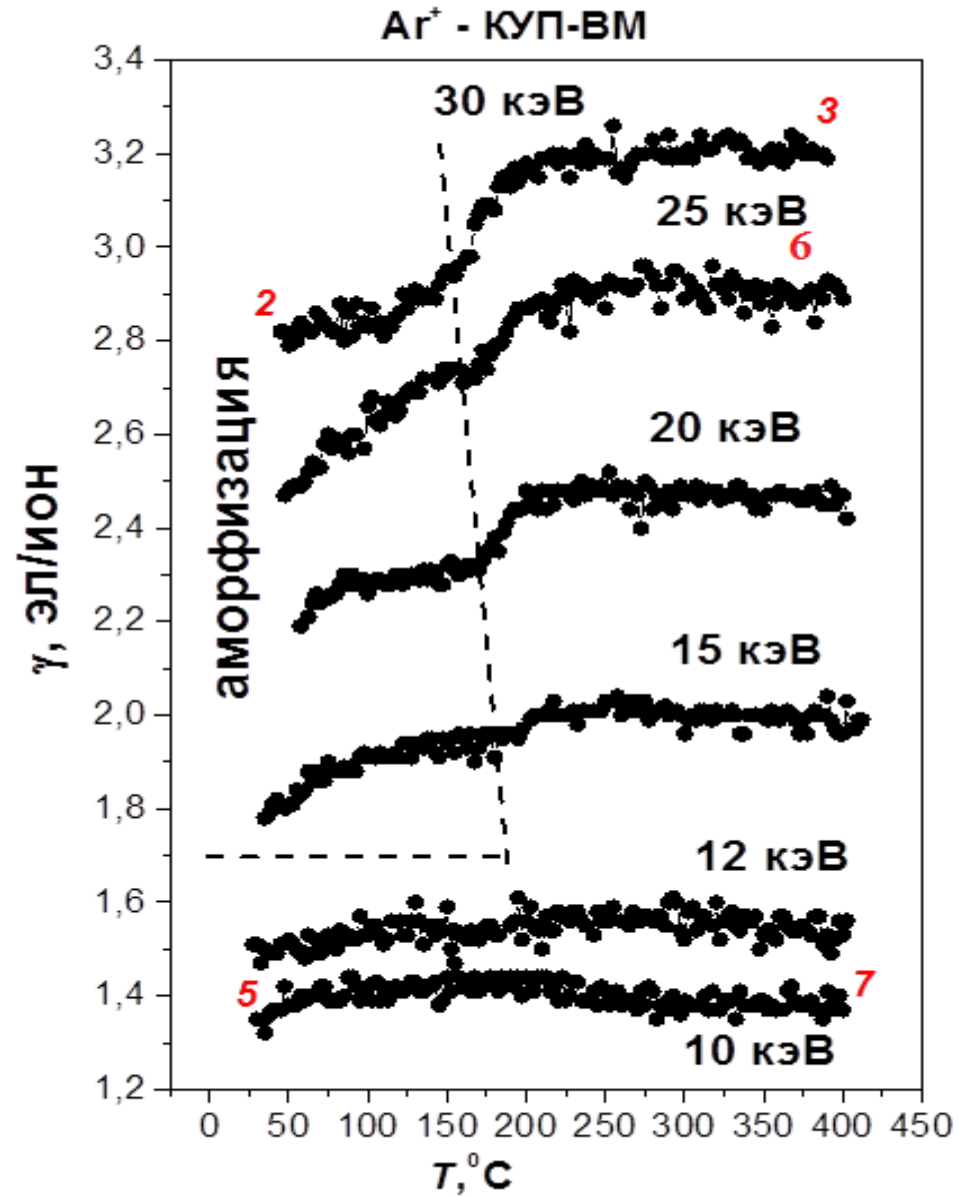


$v_{pgr} > 75 \text{ dpa}$

Ионное облучение в условиях динамического отжига радиационных нарушений при повышенных температурах  $\geq 150^\circ\text{C}$  приводит к сетчатой топографии из наностенок, объединенных узлами. Размеры ячеек структуры составляют около 150 и 300 нм после облучения при температуре 250 и 600  $^\circ\text{C}$ , соответственно.



# ИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В УУКМ



2 – аморфизация

3 – гофрирование

5, 6, 7 – рекристаллизация

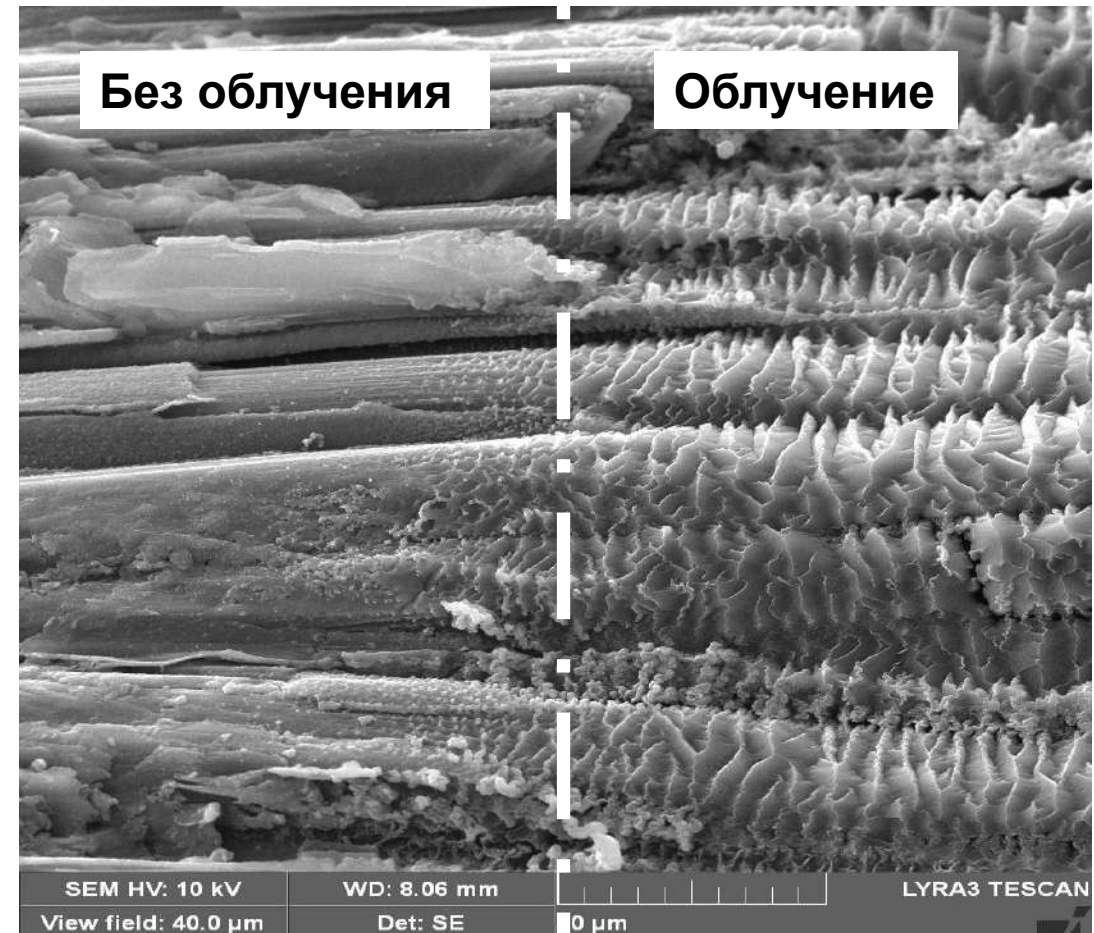
- Авилкина В.С. и др. // Поверхность 2012. №8. С. 3.
- Andrianova N.N. et al. // Horizons in World Physics. Volume 280, pp. 171-190, Nova Science Publishers, Inc., NY, USA, 2013.
- Андрианова Н.Н. и др. // Поверхность. 2014. №6. С. 6-11.

# ЯВЛЕНИЕ ГОФРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ПРИ ВЫСОКОДОЗНОМ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

При ионном облучении в зависимости от температуры облучения  $T$  и уровня радиационных нарушений в числе смещений на атом  $\nu$  (СНА, dpa) в оболочке волокна происходят процессы **аморфизации** ( $T < T_a$ ), **рекристаллизации** ( $T > T_a$ ) с развитием топографии поверхности в виде **гофрирования** ( $T > T_a$ ) волокон [1,2], где  $T_a$  – температура динамического отжига радиационных нарушений в графите. Для неона  $T_a \sim 125^\circ\text{C}$ , для аргона -  $T_a \sim 200^\circ\text{C}$ .

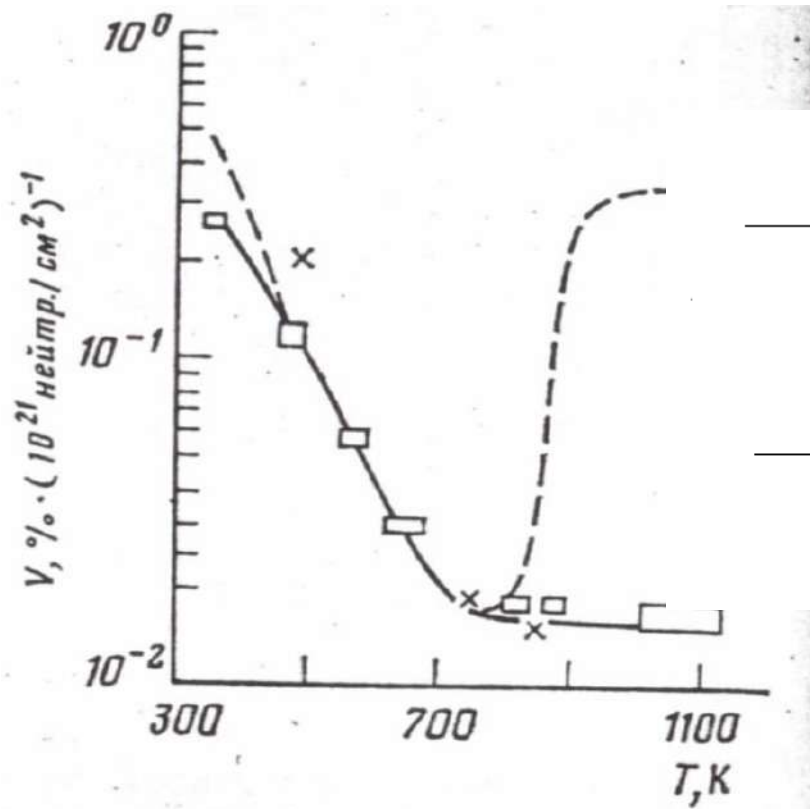
*Andrianova N. N., Borisov A. M., Mashkova E. S., et.al.//  
Horizons in World Physics, 2013. Nova Science  
Publishers, V. 280, P. 171-190.*

*Андреанова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С.,  
Машкова Е.С., и др.// Поверхность. 2014. №6. С. 6-11.*

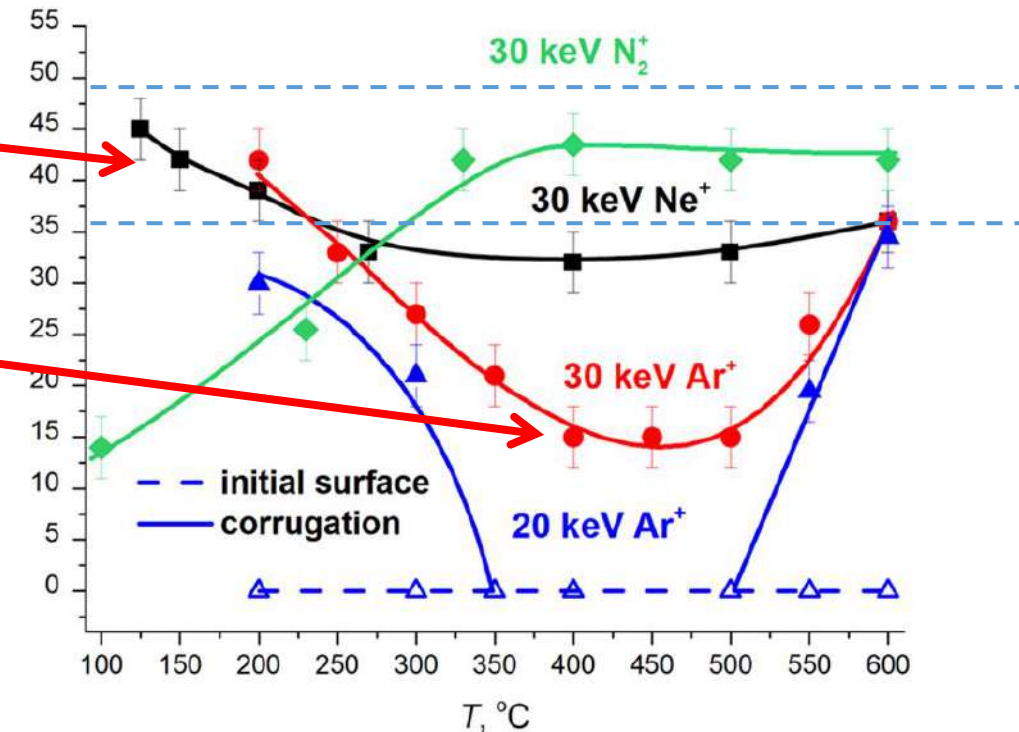
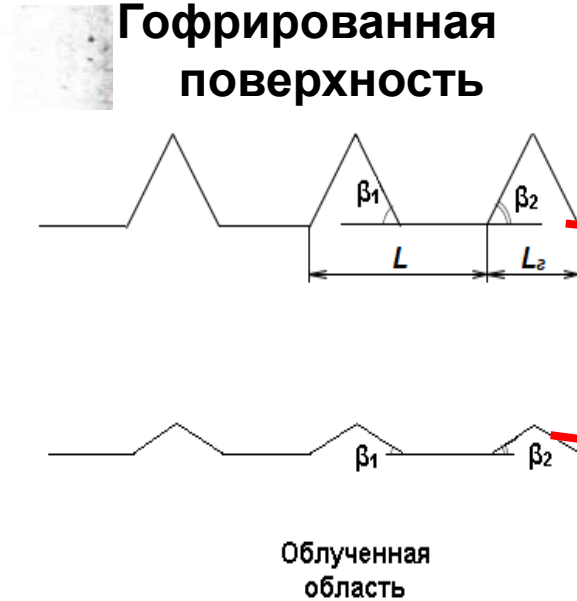


30 кэВ Ne<sup>+</sup> - композит КУП-ВМ  
(УВ на основе ПАН-волокна)

# РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПЛАСТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ



Виргильев Ю.С, и др., Неорганические материалы, №8, 1984, С.1378



Borisov A.M., Chechenin N.G., Kazakov V.A., et. al// NIMB 2019

При нейтронном облучении скорость формоизменения, т.е. отношение изменения размеров к флуенсу облучения проявляет глубокий минимум при 400 – 500°C.

**В этом же интервале температур находится минимум углов наклона гофров при облучении ионами инертных газов**

## ВЫВОДЫ

Данные по облучению углеродных материалов ионами инертных газов, азота и углерода с энергиями в десятки кэВ и флуенсами  $> 10^{18} \text{ см}^{-2}$  показали следующее.

Мониторинг изменения структуры поверхности при изменении температуры облучения от комнатной до  $600^\circ\text{C}$  с помощью *in-situ* измерений коэффициента ионно-электронной эмиссии позволяет оценить радиационную стойкость и ее зависимость от температуры облучения материалов, выявлять аморфизацию и текстурные изменения.

Облучение ионами с энергией десятки кэВ позволяет имитировать радиационные нарушения с уровнем в сотни СНА в ядерных энергетических установках, открывает возможности единовременного исследования воздействия ионного облучения под различными углами падения ионов на обращенные к плазме материалы термоядерных установок.

При имитации радиационных нарушений в условиях неоднородных механических напряжений, включающих как сжатие, так и растяжение подходит облучение ионами гелия. Облучение более тяжелыми ионами инертных газов (Ne, Ar) подходит для имитации механических напряжений сжатия.

***Благодарности.*** Работа Борисова. А.М. поддержана РНФ, проект № 21-79-30058.

## *POST SCRIPTUM*

В 2020 году утверждена программа «Развитие техники, технологий и научных исследований в области использования атомной энергии в РФ на период до 2024 года», (РТТН) ставшая 14-м национальным проектом.

«В будущей крупномасштабной ядерной энергетике центральное место займут реакторы с замкнутым топливным циклом нового поколения Generation IV (G IV). Для этих реакторов **необходимы экспериментальные инструменты, позволяющие в несколько раз сократить цикл разработки новых материалов, прежде всего за счет качественного сокращения обоснований работоспособности материалов на предельных дозах нейтронных воздействий (более 200 СНА).** К концу 2024 года в России будет построена вся инфраструктура поддержки и обеспечения функционирования **центра имитационных исследований по новым материалам для перспективных российских ядерных реакторов.** Кроме традиционных металлических и керамических материалов создаются, в частности, **технологии получения сверхвысокопрочного углеволокна, которое можно применять в ядерной энергетике и заменять им более дорогие материалы».**

[[https://tass.ru/spec/rtnn?utm\\_source=tass&utm\\_medium=teaser&utm\\_campaign=teaser](https://tass.ru/spec/rtnn?utm_source=tass&utm_medium=teaser&utm_campaign=teaser)]