

На правах рукописи



**Светогоров Роман Дмитриевич**

**СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ  
СВЕРХПРОВОДНИКАХ Nb<sub>3</sub>Sn В РЕЗУЛЬТАТЕ ПРОТОННОГО  
ОБЛУЧЕНИЯ: ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФРАКЦИОННЫМИ  
МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ**

1.3.8. – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»)

Научный руководитель: **Зубавичус Ян Витаутасович** – доктор физико-математических наук, заместитель директора по научной работе ЦКП «СКИФ» ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН», г. Новосибирск

Официальные оппоненты: **Чернышев Владимир Васильевич** – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва

**Руднев Игорь Анатольевич** – доктор физико-математических наук, профессор Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», г. Москва

Ведущая организация: ФГБУН Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск

Защита состоится 26 мая 2022 г. в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета 02.1.003.01 на базе НИЦ «Курчатовский институт» по адресу: 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте [www.nrcki.ru](http://www.nrcki.ru).

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
02.1.003.01, к.ф.-м.н.



В.А. Демин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### *Актуальность работы*

Одно из основных применений сверхпроводящих материалов на основе  $Nb_3Sn$  – сверхпроводящие обмотки в различных крупных установках. Например, проект модернизации Большого адронного коллайдера в CERN (Женева, Швейцария) на первом этапе (HE-LHC) предусматривает использование 3000 тонн  $Nb_3Sn$ , а в проекте будущего кольца (FCC – Future Circular Collider), которое будет иметь длину 100 км, потребуется уже 9000 тонн нового сверхпроводника. Кроме того,  $Nb_3Sn$  активно применяется при строительстве Международного экспериментального термоядерного реактора ITER (Кадараш, Франция), а также наряду с  $NbTi$  при создании некоторых магнитных элементов современных синхротронов, например, сверхпроводящих вигглеров.

В процессе эксплуатации ускорителей сверхпроводники подвергаются постоянному воздействию пучков частиц высоких энергий. Это может приводить к образованию радиационных дефектов, нарушению упорядоченной структуры НТСП-материала и, в конечном счете, к деградации его сверхпроводящих характеристик. Таким образом, очень важным становится вопрос исследования радиационной стойкости  $Nb_3Sn$ . Причем особое внимание следует уделить облучению быстрыми протонами, так как именно они будут вносить основной вклад в структурную деградацию сверхпроводящих катушек в коллайдере. Хотя сверхпроводимость в  $Nb_3Sn$  была открыта достаточно давно и по исследованию радиационных эффектов накоплен достаточно большой объем экспериментальных данных, подавляющее большинство информации касается облучения нейтронами или ионами с достаточно высокими дозами. Что касается исследования поведения сверхпроводящих материалов в условиях облучения протонами, по ним, несмотря на высокую практическую значимость, особенно для прогнозирования работы Большого адронного коллайдера, доступно не так много информации. Хотя эффекты влияния подобного облучения даже с не

самыми высокими дозами на сверхпроводящие характеристики материалов могут проявляться достаточно сильно.

### ***Научная новизна***

Исследованы структурные радиационные эффекты, возникающие в  $Nb_3Sn$  под действием облучения протонами с энергиями 35 и 12 МэВ в широком интервале накопленных доз. Полученные данные сопоставлены с микроскопическими и магнитными измерениями на аналогичных образцах, а также с литературными данными по облучению  $Nb_3Sn$  нейтронами и некоторыми ионами. Впервые параметр порядка Брэгга-Уилльямса охарактеризован с помощью дифракции рентгеновского синхротронного излучения, реализована оригинальная методика прецизионного определения степени антиузельного разупорядочения с использованием эффекта резонансной дифракции. Сделан вывод об универсальности параметра *сна* (смещения на атом) для характеристики радиационных дефектов, возникающих в  $Nb_3Sn$  при облучении различными высокоэнергетичными частицами.

### ***Постановка задачи***

Работа посвящена исследованию различных структурных особенностей образцов  $Nb_3Sn$ , подвергнутых облучению пучками протонов на циклотроне У-150 НИЦ "Курчатовский институт", с помощью дифракционных методов на синхротронном излучении. Для этого было проведено систематическое сравнение дифракционных картин образцов  $Nb_3Sn$  до и после облучения протонами различных энергий в широком диапазоне накопленных доз. Были поставлены следующие задачи:

- Анализ радиационного распухания образцов.
- Анализ характеристик несверхпроводящих примесных фаз.
- Определение степени антиузельного разупорядочения – параметра порядка Брэгга – Уилльямса.

- Идентификация брэгговского пика *сна* – резкого роста числа дефектов внутри исследуемого образца в области торможения и остановки протонов.
- Изучение низкотемпературного поведения.

### ***Основные положения, выносимые на защиту***

1. Результаты рентгенодифракционного анализа эволюции структурных характеристик поликристаллических пластин  $Nb_3Sn$  в ходе облучения протонами с энергиями 35 и 12 МэВ и интегральными дозами в диапазоне от  $3 \cdot 10^{16}$  до  $10^{18}$  п/см<sup>2</sup>. Эффекты облучения включают в себя рост параметра элементарной ячейки (с 5.294 Å для исходного образца до 5.3078 Å для образца с самой большой эффективной дозой), стоковских микронапряжений (0.017% - 0.383%), а также увеличение факторов Дебая-Валлера для атомов Nb и Sn в среднем на 25 и 30 процентов соответственно.
2. Кристаллографические параметры несверхпроводящей примесной фазы NbO (объемная доля, размер и концентрация кристаллитов) демонстрируют нетривиальное поведение в зависимости от интегральной дозы: объемная доля несколько растет на начальных стадиях облучения за счет образования новых кристаллитов, но резко падает с ростом флюенса, несмотря на продолжающийся рост их концентрации в объеме образца, вследствие существенного уменьшения эффективного размера.
3. Результаты прецизионного определения концентрации радиационных дефектов (параметра порядка Брэгга-Уилльямса) на основе количественного анализа энергетической зависимости интенсивностей дифракционных линий от энергии фотонов в режиме резонансной дифракции.
4. Процедура кристаллографической идентификации максимума радиационных повреждений (брэгговского пика) на некоторой глубине образца, соответствующей полной остановке протонов.

### *Личный вклад автора*

В основу работы положены результаты научных исследований, выполненных автором за время учебы в аспирантуре и работы в должности инженера-исследователя в НИЦ «Курчатовский институт».

Автор непосредственно принимал участие во всех измерениях с использованием синхротронного излучения, планировании экспериментов и написании статей.

Автором написан пакет программ для интегрирования, визуализации и обработки данных порошковой дифракции, который активно использовался в рамках данной работы.

Автором также была сконструирована и введена в эксплуатацию (включая написание управляющей программы) прецизионная система позиционирования образца для станции «СТМ» Курчатовского источника синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт», необходимая для работы с тонкими поликристаллическими пластинами  $Nb_3Sn$ .

### *Апробация работы*

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

- XI Курчатовская молодежная научная школа, Москва 2013.
- II Национальная конференция по прикладной сверхпроводимости, Москва 2013.
- Научная сессия НИЯУ МИФИ – 2014, Москва 2014.
- Neutron scattering applications to Hydrogen storage materials, Берлин 2014.
- 12th Biennial Conference on High-Resolution X-Ray Diffraction and Imaging XTOP 2014, Виллар-де-Лан 2014.
- Собрание и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах РНСИ-КС, Москва 2014.

- 57-я научная конференция МФТИ, Москва 2014.
- Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems (Hercules-2015), Гренобль 2014.
- XIII Курчатовская молодежная научная школа, Москва 2015.
- III Национальная конференция по прикладной сверхпроводимости, Москва 2015.
- 58-я научная конференция МФТИ, Москва 2015.
- 50-я Школа ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния, Зеленогорск 2016.
- REXS 2016 – The Hamburg Conference on Resonant Elastic X-ray, Гамбург 2016.
- 24<sup>th</sup> Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Хайдерабад 2017.

### *Публикации*

Материалы диссертации опубликованы в 20 печатных работах, включая 5 статей в рецензируемых журналах из списка ВАК и 15 тезисов докладов. Также зарегистрировано 9 результатов интеллектуальной деятельности (программ для ЭВМ).

### *Структура и объем диссертации*

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и библиографии, общий объем диссертации 133 страницы, включая 67 рисунков и 10 таблиц. Библиография включает 149 наименований на 14 страницах.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость исследований.

### **Глава 1. Сверхпроводники на основе Nb<sub>3</sub>Sn, их применение и свойства.**

В первой главе дана характеристика исследуемого материала Nb<sub>3</sub>Sn. Описана история открытия, даны основные структурные характеристики данного материала и существующих аналогов. Описаны сверхпроводящие свойства и их

связь с искажением структуры, в частности влияние облучения на низкотемпературный мартенситный переход в тетрагональную фазу. Рассказано про влияние облучения различными высокоэнергетическими частицами на характеристики  $Nb_3Sn$  и изоструктурных соединений.

**Глава 2. Теоретические основы применяемых методов.** Во второй главе дана характеристика основных используемых методов исследования – порошковой рентгеновской дифракции на синхротронном излучении в нормальном и резонансном режимах. Описаны физические принципы и основы применения данных методов для определения структуры веществ.

**Глава 3. Экспериментальная установка.** Третья глава посвящена подробному описанию экспериментальной станции «Структурное материаловедение» (СТМ) Курчатовского источника синхротронного излучения, где были выполнены измерения, а также используемому программному обеспечению для обработки данных.

**Глава 4. Структурные изменения в  $Nb_3Sn$  при облучении протонами высоких энергий**

#### **4.1 Исследуемые образцы**

В работе исследовались образцы, синтезированные и предоставленные группой проф. Рене Флюкигера (университет Женевы и ЦЕРН, Швейцария). Для изучения было предоставлено несколько серий образцов  $Nb_3Sn$  в виде тонких поликристаллических пластинок и порошков. Для определения степени структурных изменений проводилось систематическое сравнение дифракционных картин образцов  $Nb_3Sn$  до и после облучения быстрыми протонами. Облучение проводилось на изохронном циклотроне У-150 НИЦ «Курчатовский институт» под руководством д.ф.-м.н., проф. А.И. Рязанова при комнатной температуре. Облучение проводилось в несколько этапов. На первом этапе облучались пластинки размером 4·4 мм и толщиной 240 мкм протонами с энергией 35 МэВ и флюенсом  $1 \cdot 10^{17}$  п/см<sup>2</sup>. На втором этапе проводилось облучение нескольких серий пластин образцов с размерами 3·3 мм и толщинами от 120 до 200 мкм протонами с энергией около 12 МэВ и различными флюенсами от  $3 \cdot 10^{16}$  до  $1 \cdot 10^{18}$  п/см<sup>2</sup>. Для

исследования неравномерности создаваемого облучением профиля радиационных повреждений, при каждом заданном флюенсе одновременно облучалась пара образцов, причем их толщина и точное значение энергии облучения были выбраны таким образом, чтобы получить пик радиационных дефектов (т.н. брэгговский пик) внутри второго более тонкого образца. Это достигалось за счет того, что, согласно проведенным расчетам потерь энергии в  $Nb_3Sn$ , длина пробега для протонов с энергией порядка 12.4 МэВ превышает значение 300 мкм, поэтому можно было ожидать, протоны практически полностью пробивают первую (более толстую) пластину и могут остановиться внутри второй, образовав пик повреждений.

#### **4.2 Результаты облучения образцов $Nb_3Sn$ протонами с энергией 35 МэВ**

В результате анализа порошкограмм облученных образцов выявлено появление некоторых структурных искажений, в частности радиационного набухания, показано, что параметр решетки для облученных образцов не сильно, но систематически увеличился: для облученных образцов он составил в среднем 5.297 Å, против 5.294 Å у необлученных образцов. Также в результате облучения изменились значения фактора Дебая – Валлера: для атома ниобия он увеличился в среднем на 25%, а для атомов олова на 30%. Такие изменения параметра решетки и фактора Дебая – Валлера можно объяснить появлением статических смещений атомов в решетке в результате облучения. Еще одним заметным влиянием протонного облучения является увеличение почти на 90% микронапряжений в образцах. Подобное изменение дифракционных картин, в первую очередь, небольшое перераспределение интенсивностей и сдвиг рефлексов, позволяет сделать вывод о появлении в результате облучения структурных дефектов, то есть общего разупорядочения структуры. Тем не менее, на основе полученных данных нельзя сделать вывод о том, что более дефектной становится подрешетка атомов ниобия, чем подрешетка атомов олова, как указано в работе [1]. Параметры Дебая – Валлера меняются практически в одинаковой мере, у олова даже несколько сильнее. Стоит отметить, что значительного уширения линий не происходит. Этот факт, наряду с не очень большим увеличением параметра решетки ( $\Delta a/a = 0.08\%$ )

позволяет сделать вывод о том, что применяемая доза протонного облучения еще недостаточна, чтобы вызвать сильное структурное искажение. Также анализ показал увеличение объемной доли примесных фаз в облученных образцах, доля фазы металлического ниобия увеличилась практически в 4 раза. Однако особенно интересным кажется увеличение доли несверхпроводящего оксида ниобия. Этот результат представляется важным ввиду того, что увеличение доли несверхпроводящих примесных фаз под облучением ранее не обнаруживалось.

#### 4.3 Результаты облучения образцов $Nb_3Sn$ протонами с энергией 12 МэВ

Анализ дифракционных картин облученных образцов показал, что изменения, вызванные облучением, становятся особенно заметными при больших углах дифракции: дифракционные пики сильно ослабляются и уширяются.

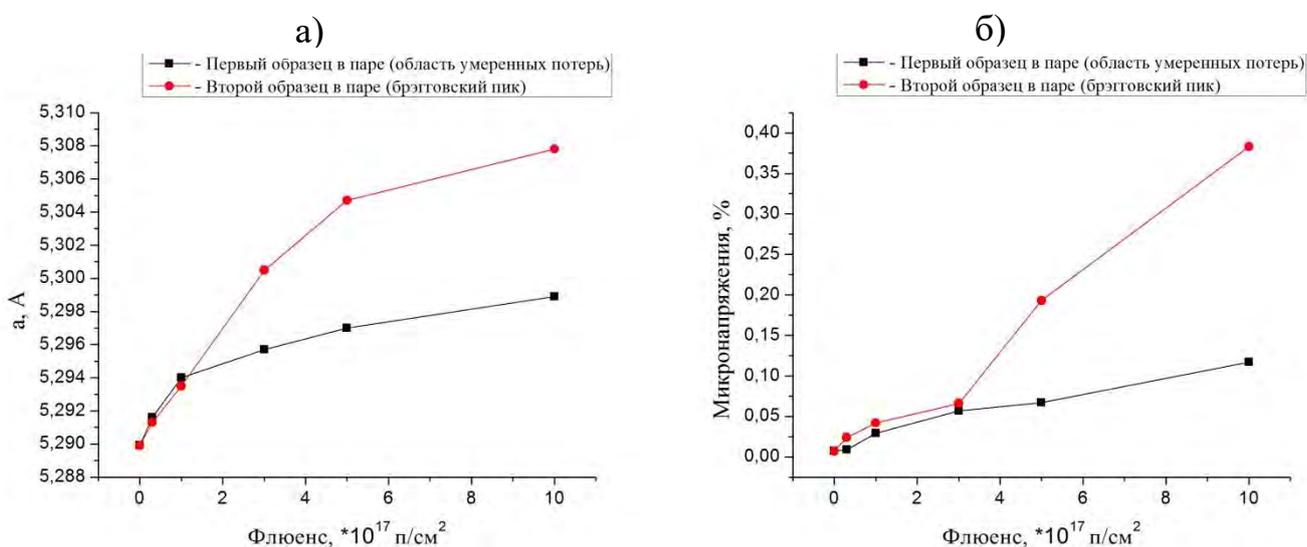


Рисунок 1 – Зависимость параметра решетки кубической структуры  $Nb_3Sn$  (а) и микронапряжений в образцах (б) от использованного флюенса протонов при облучении. Красная кривая – вторые образцы в каждой паре с пиком повреждений, черная – первые образцы в паре с областью умеренных потерь.

Согласно полнопрофильному уточнению, параметры решетки фазы  $Nb_3Sn$  в облученных образцах лежат в диапазоне 5.291-5.308 Å (Таблица 1), что систематически больше, чем для исходных образцов. Существует также явная тенденция к радиационному распуханию (Рисунок 1 (а)), связанному с увеличением концентрации накопленных точечных радиационных дефектов в образцах с увеличением дозы. На Рисунке 2 (а) показано сравнение полученной

зависимости изменения параметра решетки  $Nb_3Sn$   $\Delta a$  от флюенса частиц для случаев облучения протонами, полученное в настоящей работе, и для нейтронного облучения, полученное в работе [2]. Видно, что для случая облучения нейтронами параметр решетки изменяется значительно медленнее с ростом дозы облучения. В то же время, если построить аналогичные зависимости от  $сна$  (Рисунок 2 (б)) видно, что все зависимости для случаев протонного и нейтронного облучений очень схожи, это подтверждает важность  $сна$  как универсального параметра для изучения радиационных эффектов в  $Nb_3Sn$ . Расчетная ошибка в параметре решетки в области брэгговского пика систематически выше, чем для области устойчивых потерь – т.е. для первого образца в каждой облучаемой паре, особенно для больших значений  $сна$ . Этот эффект связан с неоднородным распределением дефектов во втором образце и частичным перекрытием дифракционных рефлексов от разных областей в окрестности брэгговского пика  $сна$ . Тем не менее, такое увеличение ошибки не влияет на анализ общего поведения параметра решетки в зависимости от  $сна$  и накопленной дозы.

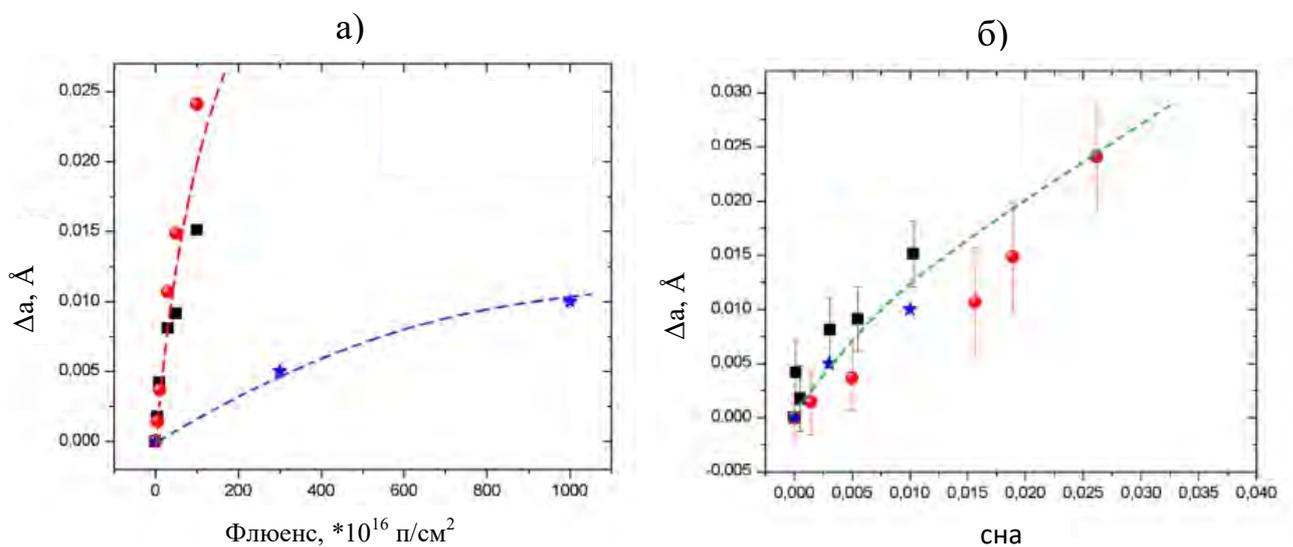


Рисунок 2 – Зависимость изменения параметра порядка от флюенса частиц  $\phi t$  (а) и от значений  $сна$  (б). Красные круги – вторые образцы в каждой паре с пиком повреждений, черные квадраты – первые образцы в паре, синие звезды – зависимость для случая облучение быстрыми нейтронами, полученная в работе [2]

Как следует из приведенных Рисунков 2 (а) и 2 (б), зависимости параметра решетки  $Nb_3Sn$  от  $sna$  полученные в настоящей работе для случаев протонного облучения и для случая облучения нейтронами из работы [2] ложатся практически на одну кривую до значений  $sna = 0.03$ , что отвечает характерной радиационной нагрузке, рассчитанной для HE-LHC.

Уширение дифракционных пиков в основном обусловлено эффектами микронапряжений, которые возрастают от среднего значения в 0.007% для необлученных образцов до 0.383% для самого дефектного образца с пиком повреждений при максимальной накопленной дозе (Рисунок 1 (б)). Уширения в связи с конечностью размеров кристаллитов по-прежнему отсутствуют.

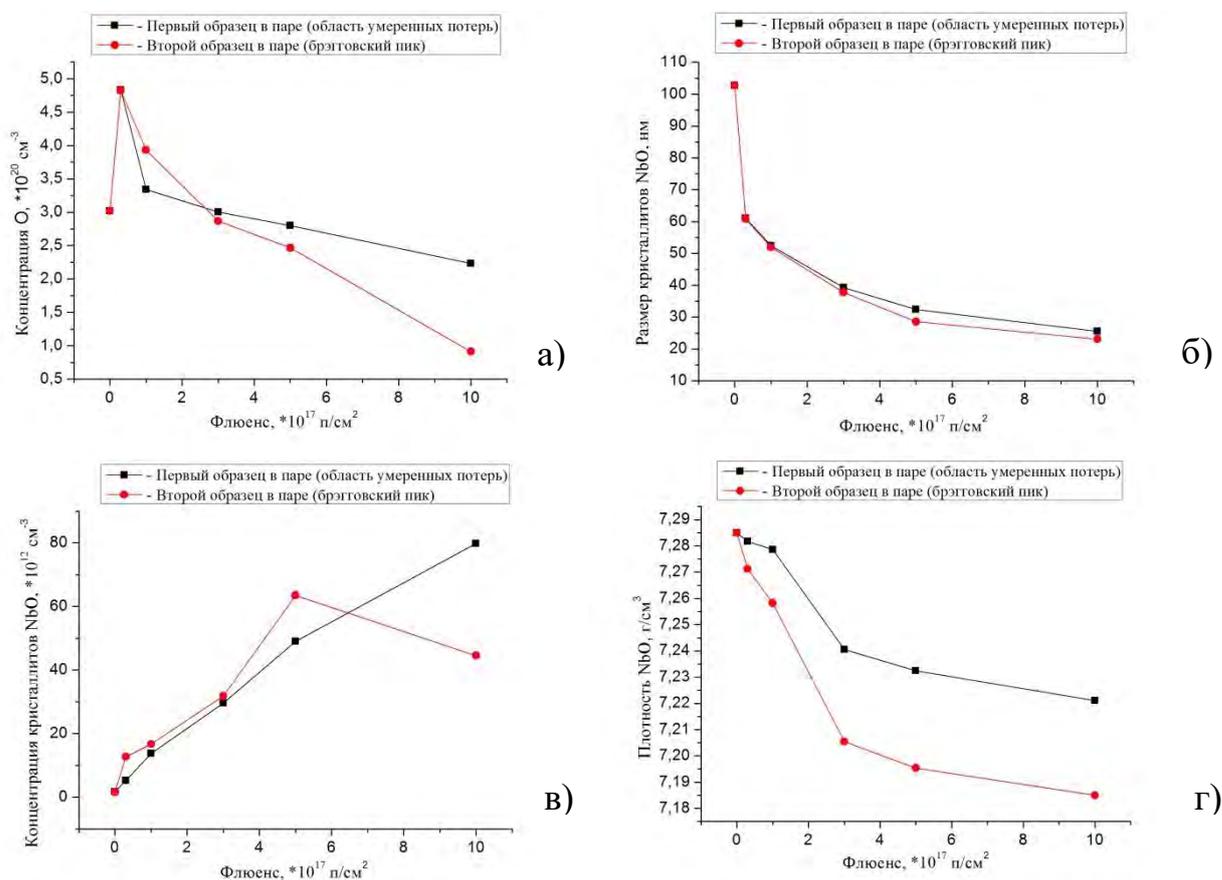


Рисунок 3 – Зависимость параметров примесной несверхпроводящей фазы NbO от накопленной дозы: а) объемная доля фазы, б) шерреровский размер кристаллитов, в) концентрация кристаллитов, г) плотность. Красная кривая –

вторые образцы в каждой паре с пиком повреждений (с брэгговским пиком), черная – первые образцы в паре (область умеренных потерь)

Отдельное внимание было уделено исследованию поведения примесной фазы NbO, обнаруженной в исходных образцах, под облучением. На первом этапе был показан полуторакратный рост объемной доли данной фазы вместе с почти двукратным увеличением количества кристаллитов. Соответственно было важно понять зависимость параметров фазы NbO от накопленной дозы при другой энергии протонов, в первую очередь узнать сохранится ли рост объемной доли. В результате анализа по методу Ритфельда был показан рост доли NbO при малых флюенсах и последующее ее снижение при более высоких (Рисунок 3 (а)), причем характер изменения объемной доли одинаков для каждой из облученных в паре пластинок. Размер кристаллитов NbO (шерреровский размер) под облучением претерпевает заметное уменьшение с ростом дозы протонов для каждой пары образцов, как показано на Рисунке 3 (б). Одновременно с этим идет увеличение количества кристаллитов, что справедливо для всех облучавшихся образцов, кроме пластинки 2.5#2, получившей максимальную дозу  $10^{18}$  п/см<sup>2</sup> (Рисунок 3 (в)). Таким образом, было показано, что рост объемной доли фазы NbO при малых флюенсах происходит за счет небольшого увеличения числа кристаллитов в единице объема. При больших накопленных дозах происходит резкое увеличение числа кристаллитов одновременно с уменьшением их размера.

Одной из важных задач данной работы был анализ особенностей дефектообразования именно в области брэгговского пика дефектов при больших накопленных дозах. Ранее подобных прямых измерений не проводилось.

Согласно теоретическим расчетам, брэгговский пик *сна* должен наблюдаться для сверхпроводящих элементов магнитной системы Большого адронного коллайдера при всех рассматриваемых наборах параметров в рамках его модернизации. Соответственно, задача, состоящая в том, чтобы выяснить, как его появление будет влиять на структуру и свойства Nb<sub>3</sub>Sn, становится исключительно важной.

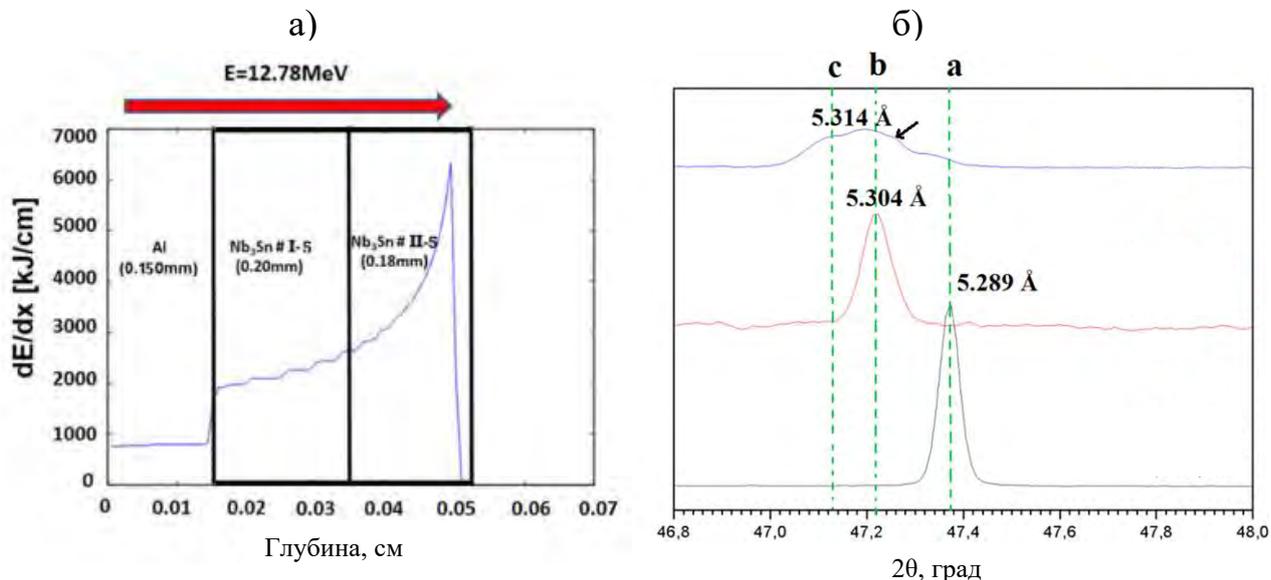


Рисунок 4 – а) Теоретические расчеты энергетических потерь пучка протонов при проникновении вглубь образца  $Nb_3Sn$  с образованием брэгговского пика *сна* внутри второго образца для флюенса  $10^{18}$  п/см<sup>2</sup>; б) расщепление дальнего рефлекса дифрактограммы второго образца, облученного до накопленной дозы  $10^{18}$  п/см<sup>2</sup> (образцы 2.5). Синяя кривая – образец #2 из пары, с брэгговским пиком, красная кривая – образец #1 с областью умеренных повреждений, черная кривая – исходный образец

Косвенным свидетельством существования брэгговского пика может служить факт заметно более сильного радиационного распухания во втором образце в каждой паре, что говорит о его большей дефектности. Однако еще более явно он проявляется в расщеплении дальних рефлексов дифрактограмм вторых образцов  $Nb_3Sn$  на три области (Рисунок 4 (б)). Подобное расщепление было зафиксировано в образцах #2 для протонных флюенсов  $3 \cdot 10^{17}$  и  $10^{18}$  п/см<sup>2</sup>. Как было сказано ранее, параметры облучения были выбраны таким образом, чтобы вызвать образования пика Брэгга внутри второго образца в паре (Рисунок 4 (б)).

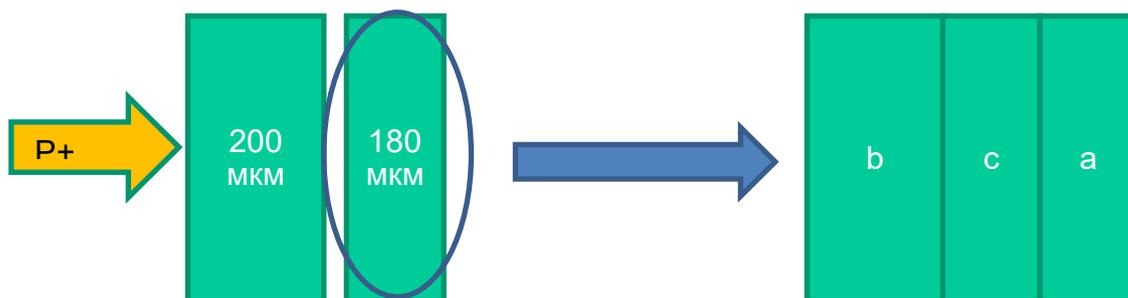


Рисунок 5 – Зоны разной дефектности для образца с брэгговским пиком *сна*

Видно, что рефлекс на  $2\theta = 47.2^\circ$  на верхней дифракционной картине, соответствующий второму образцу из пары с предположительным существованием брэгговского пика *сна*, расщепляется на три компоненты, что соответствует появлению (формированию) в образце трех областей по глубине (Рисунок 5):

- a) Бездефектная область после брэгговского пика *сна*, формально соответствующая дифрактограмме необлученного образца, поскольку протоны на такую глубину не проникли.
- b) Область умеренного повреждения, соответствующая дифрактограмме первого образца из пары, а также начальной области второго образца – до брэгговского пика *сна*.
- c) Область наибольшей дефектности, пик Брэгга.

### **Глава 5. Определение степени структурного упорядочения**

Экспериментальное определение параметра порядка Брэгга – Уилльямса по дифракционным данным является достаточно сложной задачей. Одним из существенных отличий дифракционных картин для случая полного упорядочения и полного разупорядочения является наличие или отсутствие рефлекса (110), который достигает своего максимума в упорядоченном случае и полностью исчезает, когда заселенности атомных позиций становятся пропорциональны стехиометрическим коэффициентам. Самым простым способом определения значения параметра порядка является его расчет из заселенностей атомных позиций, уточненных по методу Ритфелда. Однако возникает сразу несколько проблем. Во-первых,  $Nb_3Sn$ , обладающий кубической структурой, дает довольно ограниченное количество дифракционных рефлексов, что сильно ограничивает количество варьируемых параметров. Во-вторых, атомы ниобия и олова находятся недалеко друг от друга в периодической системе Менделеева, и, следовательно, обладают относительно близкими атомными факторами рассеяния, что сильно затрудняет уточнение. Альтернативным методом определения параметра порядка может служить теоретический расчет

зависимости относительной интенсивности пика (110) от значений  $S$ . Обозначив за  $\delta$  долю атомов олова на позиции ниобия, получим интенсивность пика (110), равной:

$$I_{110} \sim |F(110)|^2 = 4(f_{Sn} - f_{Nb})^2 \cdot [1 - 4\delta]^2 = 4(f_{Sn} - f_{Nb})^2 \cdot S^2 \quad (1)$$

Отсюда хорошо видно, что рефлекс (110) гасится в случае, когда  $\delta = 0.25$  и заселенность каждой из позиций в структуре соответствует формуле соединения, т.е. 25% олова и 75% ниобия и значению параметра порядка, равном 0. Если же  $\delta = 0.25$  и  $S = 1$ , что соответствует случаю полного упорядочения, интенсивность данного рефлекса имеет максимум и зависит только от разности атомных факторов рассеяния олова и ниобия. Таким образом, измеряя интенсивность нужного пика и накладывая ее на график зависимости относительной интенсивности рефлекса (110), то есть отношение  $I_{110}/I_{210}$  от  $S$ , можно получить соответствующее значение параметра порядка.

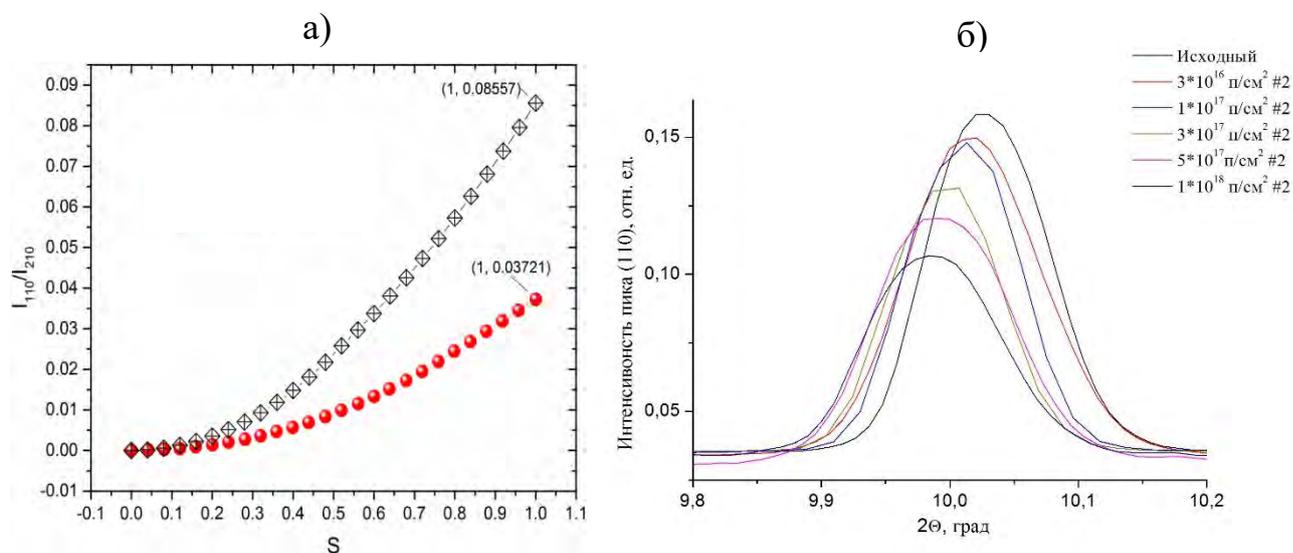


Рисунок 6 – а) модельные зависимости интенсивности (110) от параметра порядка для двух энергетических режимов: красная кривая соответствует энергии фотонов 17998.4 эВ, черная – энергии 18975.2 эВ; б) уменьшение экспериментальных значений этой интенсивности для второго образца в каждой паре при различных протонных флюенсах.

Такой метод обладает рядом преимуществ, в частности, это простота реализации, однако он способен давать лишь приближенную оценку концентрации образующихся радиационных дефектов, для прецизионного определения концентрации антиузельных дефектов нужны более точные методики. В качестве одного из возможных вариантов была предложена и оптимизирована методика, основанная на использовании метода резонансного рассеяния. Она включает анализ изменений интенсивности дифракционных рефлексов при приближении используемой энергии рентгеновского излучения к краю поглощения атома, которое происходит в связи с резким изменением атомного форм-фактора вблизи края поглощения.

Следует отметить, что выбор энергии измерений является компромиссом между усилением положительного резонансного эффекта и резким повышением поглощения в образце, что сильно затрудняет получение данных с высоким соотношением сигнал/фон в дифракционном эксперименте в геометрии пропускания. На Рисунке 6 показаны модельные зависимости интенсивности (110) от параметра порядка для двух энергетических режимов и уменьшение экспериментальных значений этой интенсивности для второго образца в каждой паре при различных накопленных протонных флюенсах.

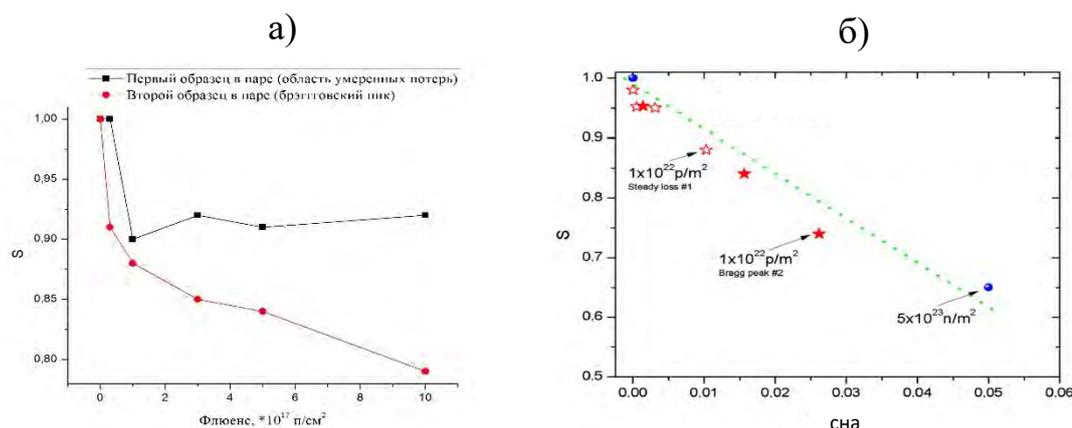


Рисунок 7 – а) полученные зависимости параметра порядка от протонного флюенса для второй серии облучений. Красная кривая – вторые образцы в каждой паре с пиком повреждений, черная – первые образцы в паре; б) Изменение параметра порядка  $S$  как функция  $s_n$  для области устойчивых потерь (пустые

звезды) и брэгговского пика (закрашенные звезды). Для сравнения добавлены значения, полученные для нейтронного облучения в работе [2] (синие круги)

Полученные зависимости параметра порядка суммированы на Рисунке 7 (а). Видно, что для образцов #1 из каждой партии характерно уменьшение параметра порядка при малых дозах с последующим выходом на плато, в то время как для образцов #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. После получения полного набора данных о  $T_c$  и  $S$  для различных флюенсов протонных облучений можно проверить гипотезу, является ли значение  $sna$  универсальным критерием не только для описания изменения  $T_c$  и параметра решетки  $a$ , как было показано выше, но также и для параметра порядка  $S$ , полученного из различных независимых измерений. Для этой цели значения  $S$ , полученные для всех образцов второй серии, были нанесены на Рисунке 7 (б), как функция  $sna$ . Видно, что значения, полученные для первых образцов в паре с областью устойчивых потерь и для вторых – с брэгговским пиком, отлично согласуются между собой. Более того, если на тот же график нанести данные, полученные в работе [2] для случая нейтронного облучения, они ложатся на ту же прямую. Таким образом, можно заключить, что  $sna$  действительно является универсальным параметром для описания изменения различных параметров  $Nb_3Sn$  после облучения высокоэнергетическими протонами и нейтронами.

Для того чтобы максимально использовать резонансные эффекты в дифракции, имеет смысл проводить серийную съемку энергетически зависимых дифракционных картин в широком диапазоне энергий фотонов, поскольку независимо от абсолютных значений амплитуда изменения относительной интенсивности рефлекса (110) при энергетическом сканировании тесно коррелирует с параметром порядка: максимальное изменения наблюдается для полностью упорядоченного соединения с  $S=0$ . При последующем моделировании получаемых экспериментальных зависимостей интенсивностей дифракционных

пиков (MAD – спектров) возможно определение значений параметра порядка Брэгга-Уилльямса с достаточно высокой точностью. На Рисунке 8 (а) показана теоретически рассчитанная энергетическая зависимость относительной интенсивности рефлекса (110) с нанесенными экспериментальными значениями для облученного образца из первой серии, а на Рисунке 8 (б) экспериментальные зависимости для одной из облученных пар второй серии. Полученные значения параметра порядка  $S$  также указаны на Рисунке 8 (б), в скобках показаны значения, полученные с помощью прямого метода. Для обеих серий образцов, показано существенное увеличение точности получаемых данных, а также подтверждено, что исходный необлученный  $Nb_3Sn$  характеризуется очень слабой степенью разупорядочения: значение параметра порядка составляет 0.995 и 0.994 соответственно для двух серий измерений.

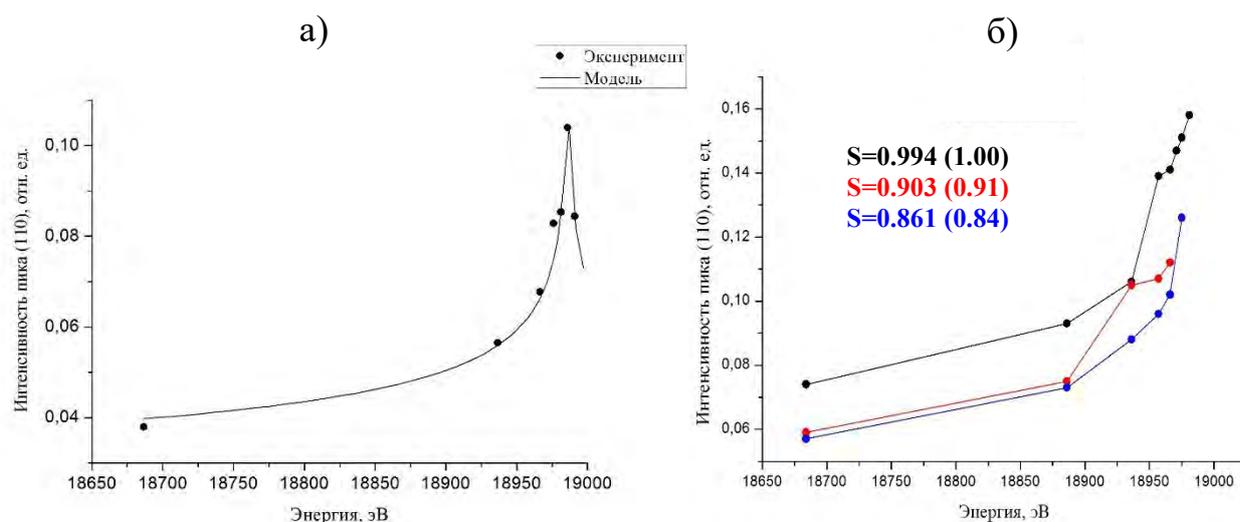


Рисунок 8 – а) Теоретически рассчитанная энергетическая зависимость относительной интенсивности рефлекса  $Nb_3Sn$  (110) с нанесенными экспериментальными точками для облученного образца первой серии; б) энергетические зависимости интенсивности (110) для необлученной пластинки (черная кривая) и двух пластин, облученных до накопленной дозы  $5 \cdot 10^{17}$  п/см<sup>2</sup> (образцы 2.4): образец с областью устойчивых потерь (красная кривая) и образец с брэгговским пиком (синяя кривая)

### 5.3 Основные результаты

Все основные экспериментальные результаты для обеих серий измерений суммированы в Таблице 1. Видно, что облучение образцов Nb<sub>3</sub>Sn во всех случаях приводит к эффекту радиационного распухания – увеличению параметра элементарной ячейки за счет накопления дефектов в структуре, кроме того, заметно увеличение микронапряжений с ростом протонного флюенса.

Таблица 1 – Основные структурные параметры исследованных образцов.

Энергия протонов, МэВ	Флюенс, п/см <sup>2</sup>	Образец	Толщина, мкм	a, Å	Микро напряжения, %	% NbO	S
0	0	Исх.	220-280	5.294	0.017	2.57	0.995
35	1·10 <sup>17</sup>	1.2б	240	5.2970(6)	0.030	3.94	0.937
0	0	Исх.	140 - 200	5.2899(4)	0.007	0.75	0.994
11.85	5·10 <sup>16</sup>	2.1#1	180	5.2916(3)	0.009	1.20	1.00
		2.1#2	120	5.2913(4)	0.024	1.20	0.91
12.16	1·10 <sup>17</sup>	2.2#1	180	5.2940(4)	0.029	0.83	0.90
		2.2#2	140	5.2935(3)	0.042	0.98	0.88
12.18	3·10 <sup>17</sup>	2.3#1	200	5.2957(3)	0.057	0.75	0.92
		2.3#2	180	5.3005(6)	0.066	0.72	0.85
11.99	5·10 <sup>17</sup>	2.4#1	170	5.2970(2)	0.067	0.70	0.903
		2.4#2	140	5.3047(6)	0.193	0.62	0.861
12.78	1·10 <sup>18</sup>	2.5#1	200	5.2989(3)	0.117	0.56	0.92
		2.5#2	180	5.3078(7)	0.383	0.23	0.79

В образцах обеих серий измерений обнаружено присутствие примесной фазы оксида ниобия, объемная доля которой растет для малых доз, как при облучениях протонами с энергией 12 МэВ, так и при энергии 35 МэВ. Однако при увеличении протонного флюенса происходит резкое уменьшение объемной доли примесной фазы, вызванное уменьшением размеров кристаллитов NbO, отчасти компенсирующееся увеличением их концентрации в объеме образца. Эффекты выделения чистого ниобия и олова, описанные в работе [3], для облученных образцов второй серии не были зафиксированы, что может объясняться их сверхмалой концентрацией в объеме, или же специфической формой и

расположением кристаллитов данных фаз в образце, что делает невозможным их регистрацию использованными методами.

Уменьшение параметра порядка Брэгга-Уильямса, характеризующееся повышением количества пар антиузельных радиационных дефектов, хорошо согласуется с ростом флюенса протонов для всех образцов и в пересчете на *сна* описывается линейной зависимостью, которая согласуется с известными литературными данными для случаев облучения другими частицами.

## ВЫВОДЫ

1. Оптимизирована методика рентгенографического анализа эволюции радиационных повреждений в поликристаллических пластинках  $Nb_3Sn$  в ходе облучения протонами с энергиями 35 и 12 МэВ с интегральными дозами в диапазоне от  $3 \cdot 10^{16}$  до  $10^{18}$  п/см<sup>2</sup>.
2. К фиксируемым рентгенографически эффектам облучения относятся: радиационное распухание, рост микронапряжений и эффективных значений факторов Дебая-Валлера олова и ниобия. Степень индуцированных облучением структурных дефектов демонстрирует монотонный рост с увеличением дозы облучения протонами.
3. Показано, что объемная доля примесной несверхпроводящей фазы NbO несколько растет на начальных стадиях облучения, но резко падает с ростом флюенса за счет превалирования уменьшения эффективного размера кристаллитов над ростом их численной концентрации в объеме образца.
4. Разработана методика высокоточного определения концентрации радиационных дефектов (параметра порядка Брэгга-Уильямса) на основе измерения и анализа резонансных дифрактограмм вблизи К-края поглощения ниобия.
5. Впервые рентгенографически идентифицировано наличие максимума радиационных повреждений (брэгговского пика) на определенной глубине образца, соответствующей полной потере протоном кинетической энергии. Компоненты расщепленных дифракционных пиков связаны с

формированием в облученном образце трех областей: умеренной дефектности, брэгговского пика и нулевых радиационных повреждений.

### ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. R. Flükiger, T. Spina, F. Cerutti, A. Ballarino, C. Scheuerlein, L. Bottura, Y. Zubavichus, A. Ryazanov, **R. Svetogorov**, S. Shavkin, P. Degtyarenko, Y. Semenov, C. Senatore, R. Cerny. Variation of  $T_c$ , lattice parameter and atomic ordering in  $Nb_3Sn$  platelets irradiated with 12 MeV protons: correlation with the number of induced Frenkel defects // *Superconductor Science and Technology*. – 2017. – Vol. 30(5). – P. 054003.
2. А.И. Рязанов, **Р.Д. Светогоров**, Я.В. Зубавичус, В.Н. Унежев, С.Т. Латушкин, Е.В. Семенов. Использование синхротронного излучения для исследования сверхпроводящих образцов  $Nb_3Sn$ , облученных потоками быстрых частиц // *Кристаллография*. – 2020. – Т. 65. – №. 3. – С. 362-367.
3. **R.D. Svetogorov**, Y.V. Zubavichus, S.V. Shavkin, A.I. Ryazanov, R. Flukiger, E.V. Semenov, L. Bottura, C. Scheuerlein. Resonant diffraction study of structural disorder in  $Nb_3Sn$  // *Acta Crystallographica A: Foundations and Advances* – 2017. – Vol. 73 – P. 557.
4. V.V. Guryev, S.V. Shavkin, V.S. Kruglov, P.V. Volkov, A.L. Vasiliev, A.V. Ovcharov, I.A. Likhachev, E.M. Pashaev, **R.D. Svetogorov**, Y.V. Zubavichus. Apparent anisotropy effects of upper critical field in high-textured superconducting Nb-Ti tapes // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2016. – Vol. 747. – P. 012034.
5. Moritz-Caspar Schlegel, Daniel M Toebbens, **Roman Svetogorov**, Martin Krueger, Helge Reinsch, Norbert Stock, Dirk Wallacher, Ross Stewart, Margarita Russina. Conformation-controlled hydrogen storage in CAU-1 metal-organic framework. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 18(42). – P. 29258-29267.
6. Я.В. Зубавичус, Э.С. Кулик, А.И. Рязанов, **Р.Д. Светогоров**. Исследование микроструктуры НТСП – материалов на основе  $Nb_3Sn$  методами рентгеновской дифрактометрии на синхротронном излучении // *Сборник аннотаций работ XI Курчатовской молодежной научной школы, Москва, 2013* – С. 89.

7. **Р.Д. Светогоров**, Э.С. Кулик, Я.В. Зубавичус, А.И. Рязанов. Исследование микроструктуры НТСП – материалов на основе  $Nb_3Sn$ , облученных на циклотроне быстрыми протонами, с помощью методов рентгеновской дифрактометрии на синхротронном излучении // Тезисы докладов II Национальной конференции по прикладной сверхпроводимости, Москва, 2013 – С. 87
8. **Р.Д. Светогоров**, Э.С. Кулик Я.В. Зубавичус, А.И. Рязанов. Исследование микроструктуры НТСП – материалов на основе  $Nb_3Sn$  – с помощью методов рентгеновской дифрактометрии на синхротронном излучении // Сборник аннотации докладов Научной сессия НИЯУ МИФИ, Москва, 2014 – Том 2 – С. 131.
9. **Roman Svetogorov**, Yan Zubavichus, Sergey Shavkin, Alexander Ryazanov, Rene Flukiger. The use of anomalous scattering to probe antisite disorder in superconducting  $Nb_3Sn$ -based materials after proton irradiation // Abstracts of 12th Biennial Conference on High-Resolution X-Ray Diffraction and Imaging XTOP, Villard-de-Lans, France, 2014 – P. 188.
10. **Р.Д. Светогоров**, Я.В. Зубавичус, С.В. Шавкин, А.И. Рязанов, Rene Flukiger. Использование методов рентгеновской дифрактометрии и аномального рассеяния на синхротронном излучении для исследования процессов антиузельного разупорядочения в НТСП - материалах на основе  $Nb_3Sn$  в результате протонного облучения // Сборник тезисов Совещания и Молодежной конференции по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах РНСИ-КС, Петергоф, 2014 – С. 150.
11. **Р.Д. Светогоров**. Низкотемпературное исследование микроструктуры образцов на основе  $Nb_3Sn$  методами рентгеновской дифрактометрии на синхротронном излучении // Сборник тезисов 57-й научной конференции МФТИ, секция Нано-, био-, информационных и когнитивных технологий, Москва – Долгопрудный, 2014, – С. 61-62.

12. **Р.Д. Светогоров**, Я.В. Зубавичус, А.И. Рязанов, С.Т. Латушкин, Rene Flukiger, Luca Bottura. Исследование особенностей применения метода резонансной рентгеновской дифракции для прецизионного определения антиузельного разупорядочения в образцах  $Nb_3Sn$  после протонного облучения // Сборник тезисов XIII Курчатовской молодежной научной школы, Москва, 2015 – С. 224.
13. **Р.Д. Светогоров**, Я.В. Зубавичус, А.И. Рязанов, С.В. Шавкин, Е.В. Семенов, Rene Flukiger, Luca Bottura. Разработка комплементарной методики определения степени структурного разупорядочения в НТСП-материалах на основе ниобия рентгеновскими методами на синхротронном излучении // Сборник тезисов 58-й научная конференция МФТИ с международным участием, секция физики и физического материаловедения, Москва — Долгопрудный, 2015.
14. **Р.Д. Светогоров**, Я.В. Зубавичус, А.И. Рязанов, С.В. Шавкин, Е.В. Семенов, Rene Flukiger, Luca Bottura. Исследование особенностей дефектообразования в образцах  $Nb_3Sn$  под действием облучения быстрыми протонами с помощью метода резонансной рентгеновской дифракции на синхротронном излучении // Тезисы докладов III-й Национальной конференции по прикладной сверхпроводимости, Москва, 2015 – С. 112.
15. **Р.Д. Светогоров**, Я.В. Зубавичус, А.И. Рязанов, Е.В. Семенов, Rene Flukiger, Luca Bottura. Исследование микроструктуры низкотемпературных сверхпроводящих материалов на основе Nb с использованием синхротронного излучения // Сборник тезисов 50-й Школы ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния, Санкт-Петербург, 2016 – С. 69.
16. **R. Svetogorov**, Y. Zubavichus, A. Ryazanov, E. Semenov, R. Flukiger, L. Bottura. Investigation of a degree of structural disorder in  $Nb_3Sn$  after irradiation using resonant X-ray diffraction // Abstracts of REXS 2016 – The Hamburg Conference on Resonant Elastic X-ray Scattering, Hamburg, Germany, 2016 – P. 15.

17. **R. Svetogorov**, Y. Zubavichus, A. Ryazanov, E. Semenov, R. Flukiger, L. Bottura. Synchrotron powder diffraction methods // Abstracts of 3rd European Crystallography School (ECS3), Bol, Croatia, 2016 – P. 23.
18. **Р. Д. Светогоров**, Я. В. Зубавичус, А. И. Рязанов, Е. В. Семенов, Rene Flukiger, Luca Bottura. Исследование функционально-значимых характеристик сверхпроводника  $Nb_3Sn$  с помощью резонансной дифракции на синхротронном излучении // Сборник тезисов LI Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС, Санкт-Петербург, 2017 – С. 80.
19. **R.D. Svetogorov**, Y.V. Zubavichus, S.V. Shavkin, A.I. Ryazanov, R. Flukiger, E.V. Semenov, L. Bottura, C. Scheuerlein. Resonant diffraction study of structural disorder in  $Nb_3Sn$  // E-abstracts of 24<sup>th</sup> Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Hyderabad, India, 2017 – № 832.
20. А.И. Рязанов, Ковальчук М.В., Мухамеджанов Э.Х., Зубавичус Я.В., **Светогоров Р.Д.**, Семенов Е.В. Использование синхротронного излучения для исследования свойств материалов коллиматоров и сверхпроводников для Большого Адронного Коллайдера, облученных потоками быстрых частиц на циклотроне НИЦ КИ // Сборник тезисов XV Международной конференции –Мессбауэровская спектроскопия и ее применение” ICMSA, Сочи, 2018 – С. 133.
21. **Светогоров Роман Дмитриевич**. Свидетельство № 2018660965 на программу для ЭВМ –Dionis – Diffraction Open Integration Software” от 30.08.2018.
22. **Светогоров Роман Дмитриевич**. Свидетельство № 2018660518 на программу для ЭВМ –DiVis – Diffraction Visualizer” от 23.08.2018.
23. **Светогоров Роман Дмитриевич**. Свидетельство № 2018661057 на программу для ЭВМ –Diana – Diffraction Analyzer” от 31.08.2018.
24. **Светогоров Роман Дмитриевич**. Свидетельство № 2018660707 на программу для ЭВМ –DiVis 2.0” от 28.08.2018.
25. **Светогоров Роман Дмитриевич**. Свидетельство № 2018660964 на программу для ЭВМ –LattCalc” от 30.08.2018.

26. **Светогоров Роман Дмитриевич.** Свидетельство № 2018661056 на программу для ЭВМ –SyberiaXRD” от 31.08.2018.
27. **Светогоров Роман Дмитриевич.** Свидетельство № 2019662855 на программу для ЭВМ –DiffMerge” от 04.10.2019.
28. **Светогоров Роман Дмитриевич.** Свидетельство № 2019663013 на программу для ЭВМ –DiffScan” от 08.10.2019.
29. **Светогоров Роман Дмитриевич.** Свидетельство № 2019663362 на программу для ЭВМ –PolyCorr” от 15.10.2019.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- [1] Ziegler J. F., Ziegler M. D., Biersack J. P. SRIM–The stopping and range of ions in matter (2010) //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2010. – Vol. 268 (11-12). – P. 1818-1823.
- [2] Sweedler A. R., Cox D. E., Moeckle S. Neutron irradiation of superconducting compounds // Journal of Nuclear Materials. – 1978. – Vol. 72 (1-2). – P. 50-69.
- [3] Васильев А. Л. и др. О возможном выделении фазы, обогащённой Nb, в сверхпроводящем интерметаллиде Nb<sub>3</sub>Sn при облучении быстрыми протонами //Краткие сообщения по физике Физического института им. ПН Лебедева Российской Академии Наук. – 2017. – Т. 44. – №. 4.