

Федеральное государственное бюджетное учреждение
Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

На правах рукописи



Светогоров Роман Дмитриевич

**Структурные изменения в низкотемпературных сверхпроводниках
Nb₃Sn в результате протонного облучения: исследования
дифракционными методами на синхротронном излучении**

1.3.8. – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н. Зубавичус Ян Витаутасович

Москва – 2022

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений.....	4
Введение	6
Актуальность работы	6
Научная новизна	7
Постановка задачи	7
Апробация работы	8
Публикации.....	9
Личный вклад автора	9
Структура и объем диссертации	9
Глава 1. Сверхпроводники на основе Nb_3Sn , их применение и свойства	10
1.1 Соединения $A15$	10
1.2 Связь структуры и электрофизических свойств интерметаллида Nb_3Sn	11
1.3 Получение Nb_3Sn	14
1.4 Низкотемпературная модификация Nb_3Sn	18
1.5 Параметр порядка Брэгга – Уилльямса	21
1.6 Структурные эффекты облучения высокоэнергетическими частицами в Nb_3Sn	23
1.7 Магнитные и микроскопические исследования образцов Nb_3Sn после облучения протонами с энергией 12 МэВ.....	27
Глава 2. Теоретические основы применяемых методов	32
2.1 Дифракция рентгеновских лучей.....	32
2.2 Порошковая рентгеновская дифракция (XRPD)	34
2.3 Обработка дифракционных картин.....	36
2.3.1. Анализ уширений.....	38
2.3.2. Метод ЛеБея	43
2.3.3. Метод Ритвельда.....	45
2.4 Резонансная дифракция	56
Глава 3. Экспериментальная установка	62
3.1. Станция «Структурное материаловедение»	62
3.2. <i>In situ</i> ячейка и низкотемпературные измерения	63
3.3. Схема эксперимента и методика измерений	65
Глава 4. Структурные изменения в Nb_3Sn при облучении протонами высоких энергий.....	71
4.1 Исследуемые образцы	71
4.2 Результаты облучения образцов Nb_3Sn протонами с энергией 35 МэВ.....	76
4.3 Результаты облучения образцов Nb_3Sn протонами с энергией 12 МэВ.....	80
4.3.1 Радиационное распухание и анализ микронапряжений.....	82
4.3.2 Анализ поведения несверхпроводящих примесных фаз под облучением.....	85
4.3.3 Брэгговский пик сна.....	88

4.4 Низкотемпературные эффекты	91
Глава 5. Определение степени структурного упорядочения	95
5.1 Первая серия облучений	95
5.1.1 Прямой метод	99
5.1.2 Метод резонансной дифракции	100
5.2 Вторая серия облучений	105
5.2.1 Прямой метод	105
5.2.2 Метод резонансной дифракции	109
5.3 Основные результаты	110
Заключение	112
Благодарности.....	114
Список публикаций по теме диссертации	115
Список литературы	120

Список сокращений и условных обозначений

CERN - European Organization for Nuclear Research (Европейская организация по ядерным исследованиям)

dpa – displacements per atom (смещения на атом, сна)

DAFS – Diffraction anomalous fine structure (тонкая структура аномальной дифракции)

DANES – Diffraction anomalous near edge structure (околокраевая структура аномальной дифракции)

ECN – Energy Research Center of the Netherlands (Центр энергетических исследований Нидерландов)

EDAFS – Extended diffraction anomalous fine structure (протяженная тонкая структура аномальной дифракции)

EXAFS – Extended X-ray absorption fine structure (протяженная тонкая структура рентгеновского поглощения)

FCC – Future circular collider (будущий кольцевой коллайдер)

HE-LHC – High-Energy Large Hadron Collider (Высокоэнергетичный Большой адронный коллайдер)

LHC - Large Hadron Collider (Большой адронный коллайдер)

MAD - Multiwavelength anomalous diffraction (многоволновая аномальная дифракция)

REXD – resonant elastic X-ray diffraction (резонансная упругая рентгеновская дифракция)

XAFS - X-ray absorption fine structure (протяженная тонкая структура рентгеновского поглощения)

XANES – X-ray absorption near edge structure (околокраевая структура рентгеновского поглощения)

XRD – X-ray diffraction (рентгеновская дифракция)

XRPD – X-ray powder diffraction (порошковая рентгеновская дифракция)

БАК – Большой адронный коллайдер

НТСП — низкотемпературные сверхпроводники

ОКР — область когерентного рассеяния

ОЦК — объемно центрированная кубическая

РСА — рентгеноструктурный анализ

РФА — рентгенофазовый анализ

СИ — синхротронное излучение

сна – смещения на атом (англ. dpa)

СТМ – структурное материаловедение

Введение

Актуальность работы

Одно из основных применений сверхпроводящих материалов на основе Nb_3Sn – сверхпроводящие обмотки электромагнитов 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 и ондуляторов.

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 БАК. Хотя сверхпроводимость в Nb_3Sn была открыта достаточно давно и по исследованию радиационных эффектов накоплен достаточно большой объем экспериментальных данных, подавляющее большинство информации касается облучению 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 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:

- Изучение радиационного распухания образцов
- Анализ поведения несверхпроводящих примесных фаз
- Определение степени антиузельного разупорядочения – параметра порядка Брэгга – Уилльямса для основной кристаллической фазы Nb_3Sn
- Идентификация брэгговского пика *сна* – резкого роста числа дефектов внутри исследуемого образца в области торможения и остановки протонов

- Изучение низкотемпературного поведения образцов в области структурного фазового перехода

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

- XI Курчатовская молодежная научная школа, Москва 2013 (устный доклад)
- II Национальная конференция по прикладной сверхпроводимости (стендовый доклад)
- Научная сессия НИЯУ МИФИ – 2014, Москва 2014 (устный доклад)
- Neutron scattering applications to Hydrogen storage materials, Берлин 2014 (устный доклад)
- 12th Biennial Conference on High-Resolution X-Ray Diffraction and Imaging ХТОР 2014, Виллар-де-Лан 2014 (стендовый доклад)
- Совещание и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах РНСИ-КС, Москва 2014 (стендовый доклад)
- 57-я научная конференция МФТИ, Москва 2014 (устный доклад)
- Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems (Hercules-2015), Гренобль 2014 (стендовый доклад)
- XIII Курчатовская молодежная научная школа, Москва 2015 (устный доклад)
- III Национальная конференция по прикладной сверхпроводимости, Москва 2015 (устный доклад)
- 58-я научная конференция МФТИ, Москва 2015 (устный доклад)
- 50-я Школа ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния, Зеленогорск 2016 (стендовый доклад)
- REXS 2016 – The Hamburg Conference on Resonant Elastic X-ray, Гамбург 2016 (устный доклад)

- 24th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Хайдерабад 2017 (устный доклад)

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 (программы для ЭВМ).

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 .

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.

Глава 1. Сверхпроводники на основе Nb₃Sn, их применение и свойства

Сверхпроводимость в интерметаллиде Nb₃Sn была открыта Б. Маттиасом и соавт. в 1954 г. [1]. Высокий интерес к этому соединению был обусловлен одной из самых высоких на тот момент температур сверхпроводящего перехода $T_c = 18.3$ К [2] и высокой критической плотностью тока, более 3 кА/мм², в магнитном поле 12 Тл и при температуре 4.2 К [3], что делало его очень перспективным материалом для различных практических применений. Эти значения существенно превышают аналогичные характеристики широко используемых в данный момент сверхпроводников на основе NbTi, которые последние десятилетия работают вблизи предела своих возможностей, что ставит под вопрос дальнейший рост мощности современных установок без замены сверхпроводящего материала.

Nb₃Sn принадлежит к классу соединений A15 (структурный тип Cr₃Si), многие из которых являются сверхпроводниками с критической температурой около 20 К.

1.1 Соединения A15

Впервые тип A15 был обнаружен в 1931 году для структуры β-вольфрама [4], однако серьезный интерес к соединениям такого типа возник в 1953-1954 гг. после открытия сверхпроводящих соединений V₃Si, V₃Ge [5], [6] и Nb₃Sn. В течение последующих 25 лет соединения с наибольшей температурой сверхпроводящего перехода неизменно относились к структурному типу A15, а по соединениям V₃Si и Nb₃Sn в общей сложности было опубликовано более 1000 работ [7].

К структурному типу A15 традиционно относят интерметаллические соединения с химической формулой A₃B (где А – это атом переходного металла, В – чаще всего, непереходный металл или металлоид, хотя встречаются и иные примеры), обладающие примитивной кубической решеткой из 8 атомов и принадлежащие к пространственной группе Pm-3n. Атомы В - типа образуют подрешетку с ОЦК структурой, в которой каждая грань куба разделена надвое ортогональными линиями, содержащими по два атома А. Элементарная ячейка

показана на Рисунке 1.1, атомы А находятся на позиции 6с: $(1/4, 0, 1/2)$, $(1/2, 1/4, 0)$, $(0, 1/2, 1/4)$, $(3/4, 0, 1/2)$, $(1/2, 3/4, 0)$, $(0, 1/2, 3/4)$, атомы В на позиции 2а: $(0, 0, 0)$ и $(1/2, 1/2, 1/2)$.

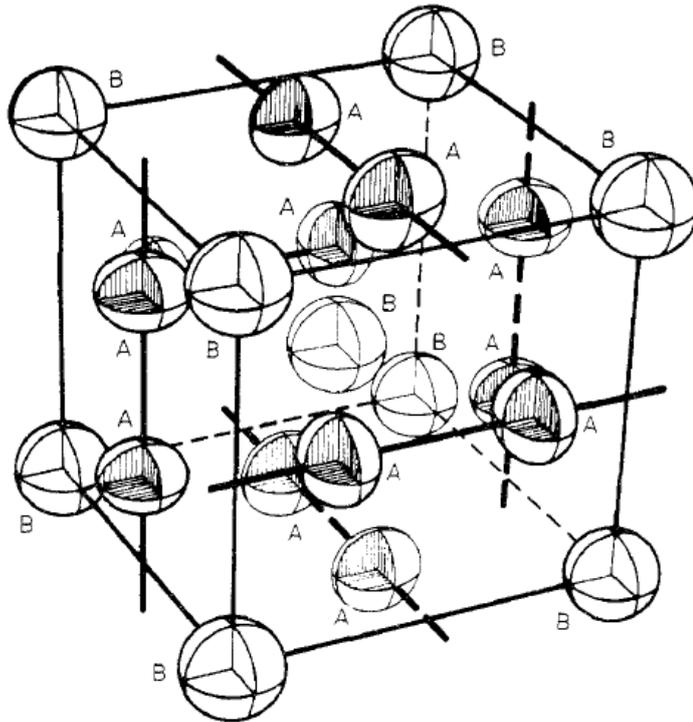


Рисунок 1.1 – Элементарная ячейка фазы A15 [7]

1.2 Связь структуры и электрофизических свойств интерметаллида Nb₃Sn

Возможности целенаправленного варьирования сверхпроводящих свойств Nb₃Sn связывают, прежде всего, с изменением параметров кристаллической структуры (параметра кубической решетки, a), а также содержанием олова, как в смысле точной стехиометрии, так и доли антиузельных дефектов, возникающих в результате замещения оловом ниобиевых позиций и наоборот. В соответствии с бинарной фазовой диаграммой системы Nb-Sn (Рисунок 1.2), область гомогенности интерметаллида Nb₃Sn включает диапазон атомных концентраций олова от 18 до 25 %; при этом параметр ячейки изменяется от 0.528 нм до 0.529 нм [8].

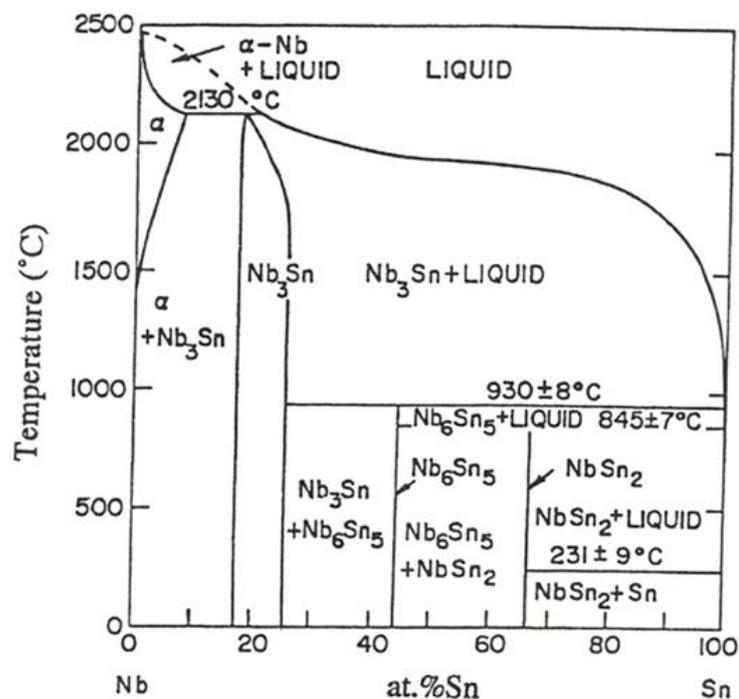


Рисунок 1.2 – Фазовая диаграмма системы Nb-Sn из работы Чарльсворта и соавт. [8]

В работах Девантье и соавт. [9] получена зависимость параметра решетки от b для интерметаллидов $Nb_{1-b}Sn_b$: $a(b)=0.013b+0.5256$ (нм), что коррелирует с полученной ранее Виеландом [10] экспериментальной зависимостью. Р. Флюкигер [11] в том же году получил зависимость немного другого вида, однако так же линейную: $a(b)=0.0176b+0.5246$ (нм), в которой параметр решетки меняется от значения 0.529 нм, соответствующего $b=0.25$, до 0.5246 нм для соединения Nb_3Nb . Сопоставление всех полученных результатов, проведенное в работе [12], представлено на Рисунке 1.3.

Изменение температуры сверхпроводящего перехода (T_c) с ростом параметра b показано на Рисунке 1.4 (а), зависимость имеет линейный характер до ~ 24 ат. % Sn. При содержании олова между 24 ат. % и 25 ат. % T_c демонстрирует аномальное поведение, характеризующееся выходом на насыщение. Это может быть связано с тем, что при $b=24.5$ ат. % Sn наблюдается мартенситное превращение из кубической фазы в тетрагональную [13].

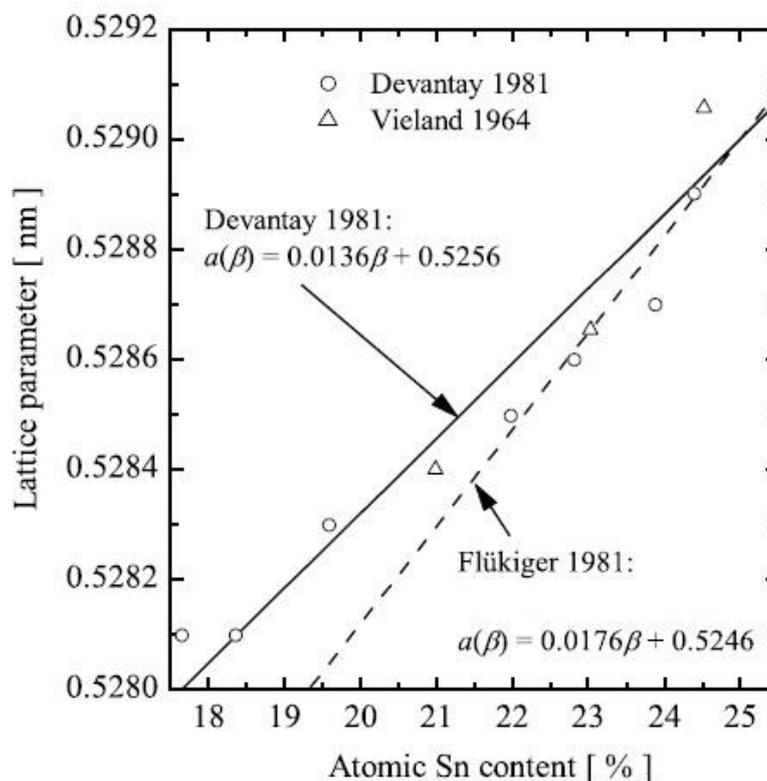


Рисунок 1.3 – Зависимость параметра решетки от содержания олова в интерметаллиде Nb_3Sn , приведенное в работе А. Годеке [12], составленное на основании работ Девантье [9], Виеланда [10] и Р. Флюкигера [11]

При этом если экстраполировать линейную зависимость T_c до $b=25$ ат. % Sn, т. е. гипотетической кубической и стехиометрической фазы, ее значение составит немного выше 19 К, что почти на 1 К выше значения, получаемого для тетрагонального стехиометрического Nb_3Sn [9]. Это косвенно подтверждается небольшим увеличением T_c для образцов Nb_3Sn , легированных Ta, для которых мартенситное превращение подавляется [14]. Также стоит заметить, что подобная линейная часть зависимости T_c от b является общим свойством соединений типа A15 [15].

Зависимость верхнего критического поля B_{c2} от b (Рисунок 1.4 (б)) частично повторяет аналогичную зависимость критической температуры, также демонстрируя линейный участок до значений $b \sim 24$ ат. % Sn, однако вблизи точного стехиометрического соотношения наблюдается резкое снижение значения

V_{c2} . Такое поведение связано с тем, что электрическое сопротивление нормальной фазы ρ_n , являясь функцией атомного состава, в интервале значений b между 24 ат. % и 25 ат. % падает почти на порядок [24].

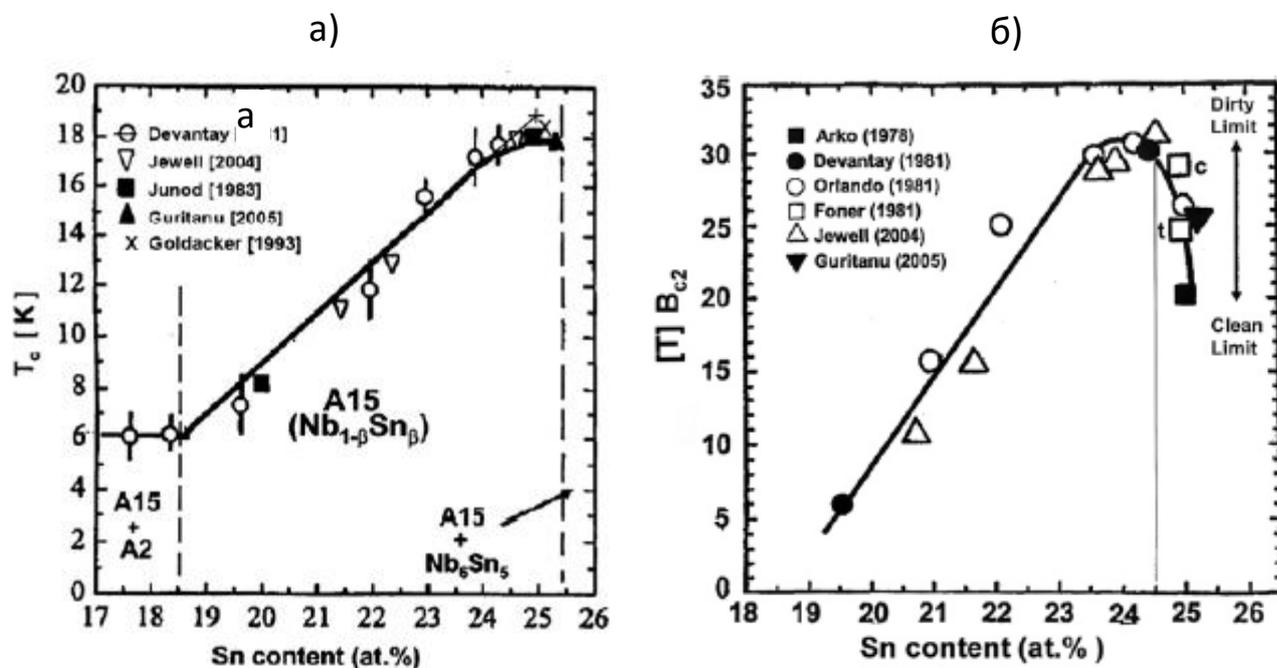


Рисунок 1.4 – Зависимость критических параметров Nb₃Sn: а) критической температуры T_c ; б) верхнего критического поля V_{c2} от содержания олова, приведенное в работе Р. Флюкигера [13] на основании результатов [9], [16] – [23]

1.3 Получение Nb₃Sn

А) Бронзовая технология

Интерметаллид Nb₃Sn обладает исключительно плохими механическими свойствами (высокая хрупкость и низкая прочность), что затрудняет его обработку и изготовление электротехнических изделий (кабелей, тоководов и пр.) на его основе. Существует несколько способов получения компонентов сверхпроводниковых устройств из Nb₃Sn; одним из самых известных является разработанная в 1970 г. [25] «бронзовая технология» (метод селективной твердофазной диффузии). Ее идея заключается в том, что ниобиевые стержни вставляются в матрицу из сплава меди и олова (бронзу), после чего производится протяжка в проволоку с последующей термообработкой (Рисунок 1.5). Соединение

Nb_3Sn образуется на последней стадии за счет твердофазной диффузии. Толщина полученного слоя сверхпроводника в значительной степени зависит от состава матрицы, температуры и времени отжига, наличия микроструктурных дефектов и т.д. [26], [27]. Метод достаточно удобен для создания многожильных сверхпроводниковых кабелей, в этом случае сверхпроводящие жилы из Nb_3Sn находятся в защитной матрице из меди.

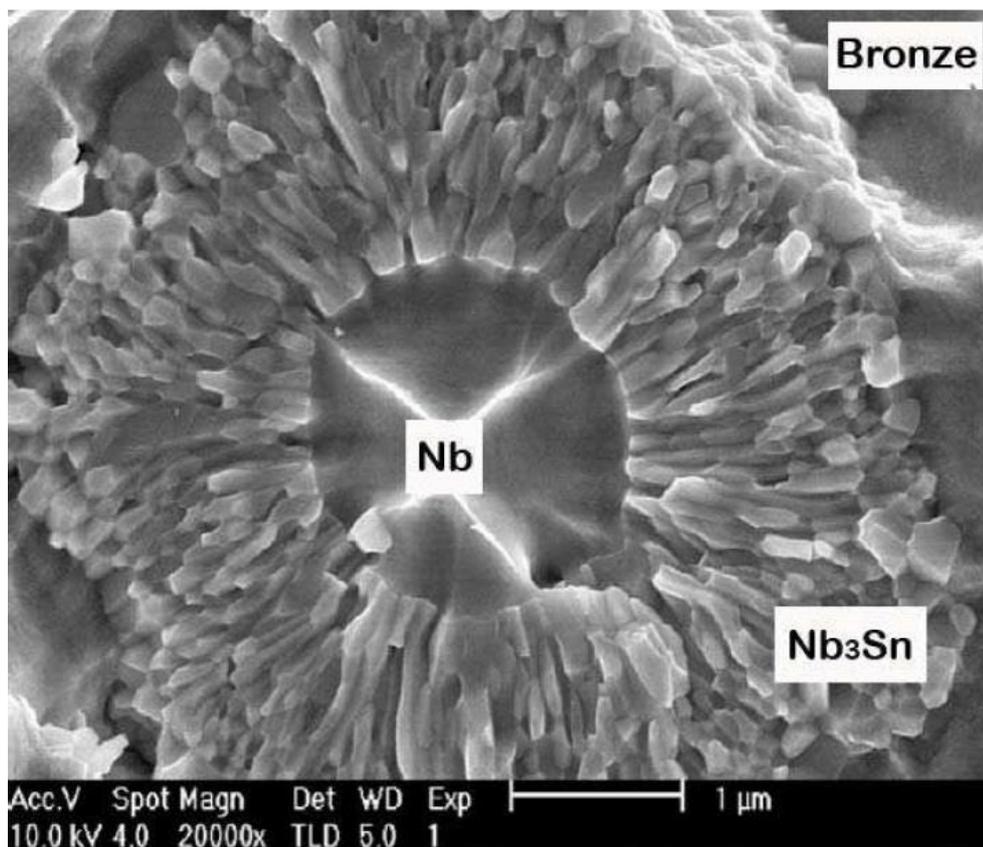


Рисунок 1.5 – Электронно-микроскопическое изображение сверхпроводникового провода из Nb_3Sn на промежуточном этапе получения по бронзовой технологии (Р. Флюкигер и соавт. [13])

Б) Метод внутреннего источника олова (internal tin)

Так называемый метод внутреннего источника олова основан на использовании оловянной сердцевины и композитной трубки из меди и ниобия, в которую олово должно диффундировать. Таким образом можно обойти проблему, связанную с наличием промежуточных отжигов в бронзовой технологии. Основные этапы метода схематически показаны на Рисунке 1.6. Заготовку из меди

и ниобия вытягивают в трубку, в центр помещается оловянная сердцевина. Несколько таких заготовок объединяют вместе и помещают в медную стабилизирующую трубку с танталовым диффузионным барьером, после чего происходит протяжка в провод нужного диаметра. Так как все компоненты, т.е. медь, ниобий, олово и тантал пластичны, стадии протяжки просты в технической реализации и экономичны. Диффузия олова из сердцевинки происходит в течение нескольких дней при температуре от 200 до 500 °С [28].

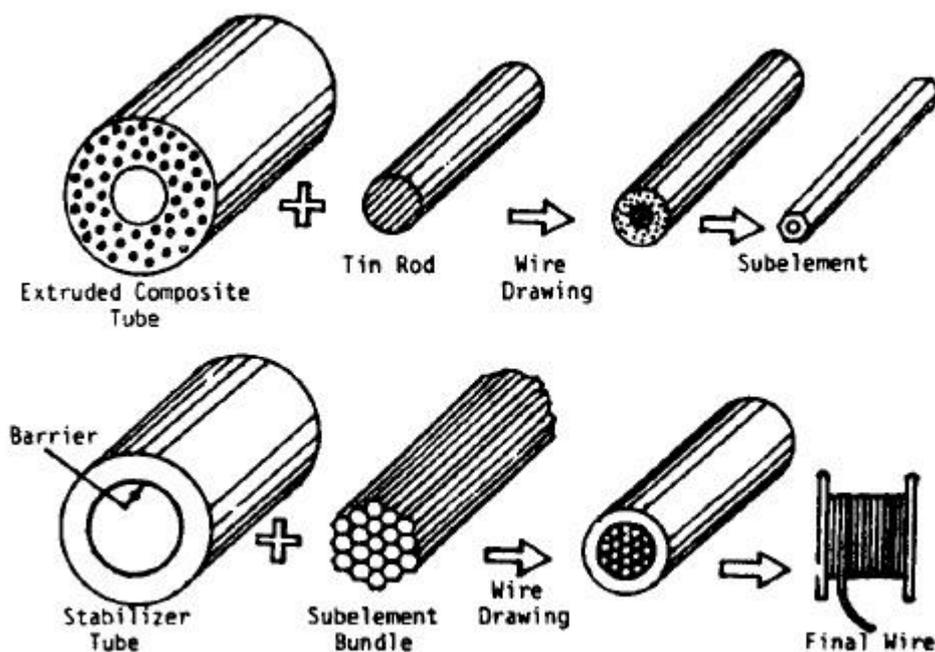


Рисунок 1.6 – Основные этапы получения Nb_3Sn методом внутреннего источника олова (Б. Цейтлин и соавт. [28])

Данный метод имеет следующие преимущества:

1. Промежуточные отжиги не требуются.
2. Нет ограничений на количество используемого олова и, соответственно, больше ниобия может быть преобразовано в Nb_3Sn в этом процессе (в бронзовой технологии есть ограничение на предел растворимости олова в меди 13% Sn).
3. Весь процесс является достаточно экономически эффективным.

В) ESN метод

Метод основан на реакции между порошком $NbSn_2$ и металлическим ниобием [29]. Включает следующие стадии:

1. Большое количество ниобиевых трубок заполняется порошком $NbSn_2$, размеры трубок рассчитываются так, чтобы в результате полной диффузии образовывалось требуемое количество Nb_3Sn .
2. Заполненные порошком трубки вставляются в медные держатели в форме шестиугольных призм, из которых могут набираться более сложные заготовки.
3. Составные заготовки вытягивают до нужного размера, никаких промежуточных отжигов не требуется.
4. Реакция происходит при температуре $675\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение нескольких дней до образования Nb_3Sn . Формирование происходит через промежуточную фазу Nb_6Sn_5 .

Г) Метод ниобиевой трубки

Этот метод, разработанный С. Мурасе и соавт. [30], имеет те же преимущества, что и описанный выше ESN метод, он также не требует промежуточных отжигов, кроме того, концентрация олова не ограничена пределом растворимости олова в меди, как в бронзовой технологии. Ядро из ниобия и меди покрывается оловом и помещается в медную оболочку. Для создания многожильных проводов, берется несколько таких заготовок, которые помещаются вместе в медную трубку. Получившийся композит вытягивается до нужного размера, после чего подвергается термообработке. Для увеличения количества выращиваемого сверхпроводника, в ниобиевую сердцевину добавляют 1% титана, после термообработки при температуре $675\text{-}775\text{ }^{\circ}\text{C}$, вырастающие слои Nb_3Sn получают в три-четыре раза крупнее.

1.4 Низкотемпературная модификация Nb_3Sn

Для интерметаллида Nb_3Sn характерен температурный полиморфизм: при понижении температуры кубическая фаза переходит в тетрагональную. Этот структурный фазовый переход предшествует по температуре переходу в сверхпроводящее состояние и протекает по бездиффузионному мартенситному механизму. Впервые мартенситный переход в тетрагональную фазу наблюдался Майлфертом и соавт. в 1967 г. [31]. Были получены параметры кристаллической решетки для новой фазы, они составили $a = 0.5293$, $c = 0.526$ нм, $c/a = 0.994$, $V = 0.1474$ нм³ (Рисунок 1.7). Теми же авторами были уточнены координаты атомов внутри элементарной ячейки, в частности, выявлены две неэквивалентные позиции атомов ниобия (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Атомные координаты для низкотемпературной тетрагональной (мартенситной) фазы Nb_3Sn

	x	y	Z
Nb1	0.2469	0.5	0.5
Nb2	0	0	0.25
Sn1	0	0.5	0

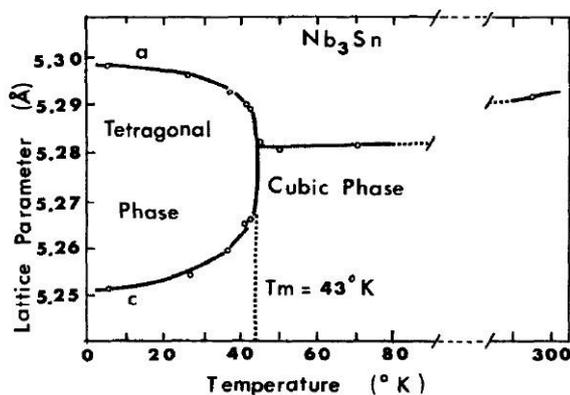


Рисунок 1.7 – Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры, полученная в работе Майлферта и соавт. [31]

Эти данные были получены на монокристаллических образцах с помощью нейтронной дифракции. Они были подтверждены теми же авторами в более поздней работе [32], а также в работе другой группы исследователей Г. Ширане и соавт. [33]. Однако получались и другие результаты, например, М. Такедо и соавт. с помощью методов электронной микроскопии, нашли, что получающаяся после перехода степень тетрагональности у исследованных образцов значительно выше: $c/a = 0.854$ [34].

Г. Ширане и соавт. [33] с помощью методов нейтронной дифракции показали, что на дифрактограмме появляются новые брэгговские рефлексы, запрещенные симметрией в кубической фазе. Было также показано, что интенсивность новых рефлексов пропорциональна $(a/c - 1)^2$. На основании распределения их интенсивности был сделан вывод о принадлежности полученной структуры к пространственной группе $P4_2/mmc$. Кроме того, обнаружено смещение атомных позиций в подрешетке Nb на $0.016(3)$ Å при температуре 4 К.

В работе В. Вебера и Л. Маттейса [35] показано, что тетрагональная трансформация и смещение подрешетки ниобия должны происходить лишь при достаточно низких температурах. Для описания внутреннего подрешеточного атомного смещения вводится параметр δ , причем атомы ниобия смещаются вдоль направления, соединяющего пары ближайших атомов в зависимости от знака δ : при $\delta > 0$ они сближаются, при $\delta < 0$ – отдаляются друг от друга (Рисунок 1.8).

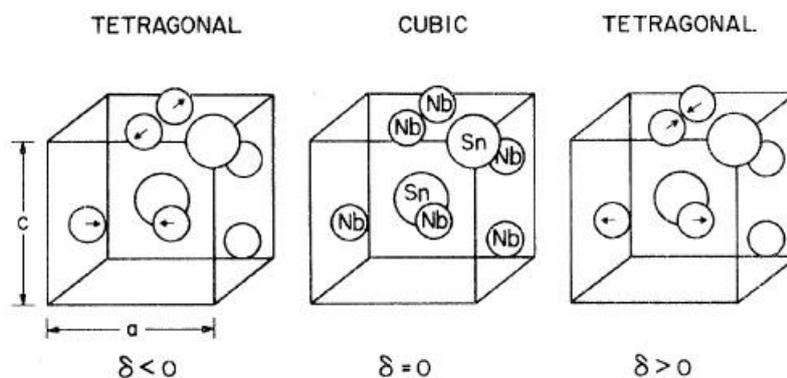


Рисунок 1.8 – Смещение атомов ниобиевой подрешетки при мартенситном переходе из кубической в тетрагональную фазу в Nb₃Sn, для различных знаков параметра δ [35]

По результатам многочисленных исследований, температура данного мартенситного перехода сильно варьируется от образца к образцу в зависимости от различных факторов. При исследовании высококачественных монокристаллов точной стехиометрии методами электронной и нейтронной дифракции она составляет, как правило, 43–45 К [33], [36], [39]. В первой работе Майлферта [31] эксперименты проводились на трех различных монокристаллах, и было получено значение точки перехода 43 ± 1.0 К. При этом стоит отметить, что переход был обратимым, температура обратного перехода совпадала с прямым с точностью 2 К, то есть не наблюдалось температурного гистерезиса, характерного для многих мартенситных фазовых переходов. Однако в работе [37] с помощью методов электронной микроскопии был получен большой разброс температур перехода для объемных образцов (50 К) и тонких пленок (20 – 30 К) [38].

В работе Кинга и соавт. [39] было показано, что объем тетрагональной элементарной ячейки при 9.4 К примерно на 0.2% больше, чем объем кубической ячейки при 77 К, что позволяет рассматривать данное мартенситное превращение как фазовый переход первого рода, поскольку он происходит с явным изменением объема. В более поздней работе Виеланда и соавт. также приводятся экспериментальные подтверждения этого факта [40]. Однако в работе [32] этот вывод ставится под сомнение, авторы показывают, что, если изменение объема и есть, то оно на порядок меньше, что не позволяет сделать однозначного вывода о характере данного фазового перехода. К такому же выводу приходят и авторы работы [41], которые также наблюдали мартенситный переход при 43 К, однако не обнаружили эффектов, которые позволяли бы отнести его к переходу первого рода.

Более того, сам по себе переход из кубической фазы в тетрагональную наблюдается далеко не для всех образцов. Даже для образцов Nb_3Sn в виде монокристаллов требуются длительные высокотемпературные отжиги, чтобы добиться высокой воспроизводимости протекания прямого и обратного фазового переходов. В случае отклонений от точной стехиометрии Nb_3Sn и допирования, в частности, титаном или танталом, мартенситный фазовый переход легко подавляется [42].

Связь низкотемпературного фазового перехода со сверхпроводимостью

В связи с близостью температурных интервалов детально исследовался вопрос о взаимосвязи мартенситного фазового структурного перехода Nb_3Sn с переходом в сверхпроводящее состояние и с критическими характеристиками сверхпроводника. При содержании олова близком к 25% в тетрагональной фазе T_c понижается до 18.0 К, однако, если в образце присутствует большое количество напряжений, температура сверхпроводящего перехода падает еще сильнее до 15-17 К [42], [43], [44]. Теоретический расчет влияния механических напряжений на структурную трансформацию в Nb_3Sn на основе теории фазовых переходов Ландау был проведен Пиетрассом [45]. Проявление мартенситного перехода на рентгеновской дифрактограмме, полученное в работе [44], представлено на Рисунке 1.9.

Стоит также отметить, что значение второго критического поля не зависит от того, находится ли сверхпроводник в кубической или тетрагональной фазе [46].

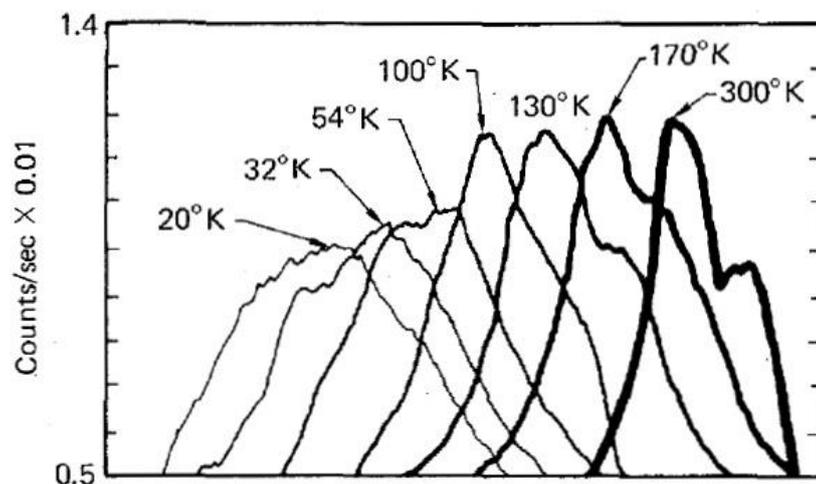


Рисунок 1.9 – Проявление мартенситного перехода на рентгеновской дифрактограмме, полученной Р.Хоардом и соавт. [44]

1.5 Параметр порядка Брэгга – Уилльямса

Атомное упорядочение, т.е. распределение атомов по узлам кристаллической решетки, можно описывать с помощью т.н. параметра дальнего порядка Брэгга –

Уилльямса [47].

$$S = 1 - 4\omega_{Sn_2}, \quad (1)$$

Где ω_{Sn_2} – заселенность оловом позиции ниобия. Значение параметра порядка определено таким образом, что для полного упорядочения ($\omega_{Sn_2} = 0$) оно равно 1, а в случае, когда заселенность каждой позиции в структуре будет соответствовать стехиометрическим коэффициентам: 75% Nb и 25% Sn, т.е. для случая полного разупорядочения, ω_{Sn_2} станет равным 0.25, и S станет равным нулю. Частичное разупорядочение структуры Nb_3Sn с обменом позициями атомами олова и ниобия показано на Рисунке 1.10.

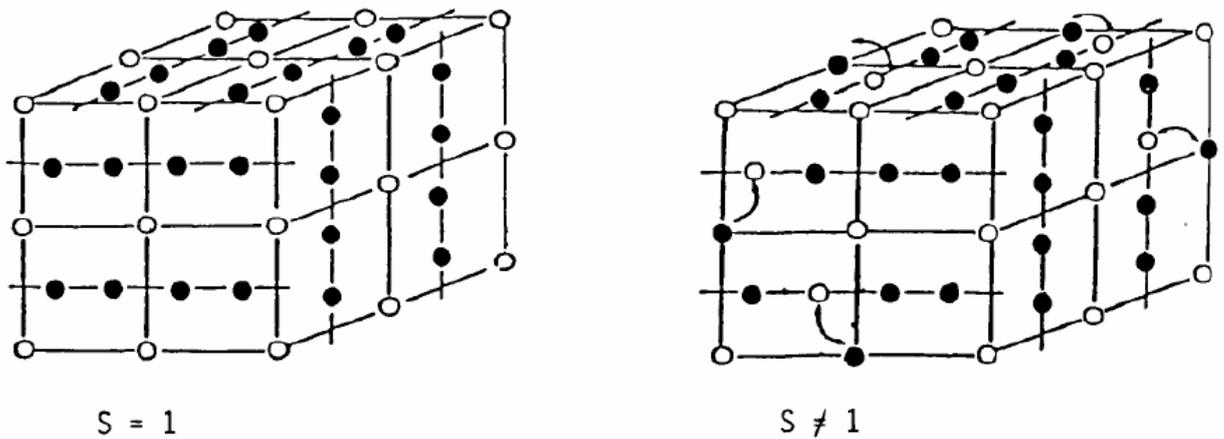


Рисунок 1.10 – Структура Nb_3Sn для случая полного упорядочения (слева) и частичного разупорядочения (справа). Атомы ниобия показаны черным, атомы олова – белым

Как будет сказано ниже, важность определения параметра порядка заключается в прямой корреляции между отклонениями от идеального упорядочения и изменениям в критических свойствах сверхпроводника Nb_3Sn .

Многие авторы [2], [7], [24], [48], [49] изучали изменение критической температуры T_c Nb_3Sn в зависимости от значений параметра порядка S. Было установлено [50]-[51], что для всех классических сверхпроводников со структурой A15 уменьшение S вызывает сильное уменьшение T_c . Анализ поведения параметра порядка в этих работах проводился за счет измерения удельного сопротивления в

нормальном состоянии ρ_n . Зависимость ρ_n от S обусловлена уменьшением длины свободного пробега l электронов проводимости с ростом беспорядка.

1.6 Структурные эффекты облучения высокоэнергетическими частицами в Nb₃Sn

По влиянию облучения различных частиц на свойства сверхпроводящих материалов, в частности, на Nb₃Sn накоплен достаточно обширный объем экспериментальных данных. Наибольшее внимание уделялось облучению нейтронами [51]-[65]. Важнейшую роль в уменьшении критических параметров сверхпроводников играет изменение параметров кристаллической решетки, а также появление в веществе под действием ионизирующего излучения специфических структурных дефектов. Основной тип возникающих дефектов – антиузельное разупорядочение: когда олово перемещается в позиции ниобия и наоборот. Согласно литературе, под действием нейтронного облучения возможны два типа такого разупорядочения:

- 1) Когда разупорядочение происходит равномерно по образцу, так называемое гомогенное разупорядочение [51];
- 2) Когда в веществе появляются различные области (кластеры) разупорядоченной фазы [52]-[56].

Второй тип считается более вероятным, в частности, К. Панде в своих работах [53], [54] показывает с помощью методов электронной микроскопии, что под действием облучения быстрыми нейтронами в образцах возникают области разупорядочения размером порядка 35 Å внутри упорядоченной матрицы. На наличие микрообластей разупорядоченной фазы также указывают А. Каркин и соавт. в своей работе [52], посвященной изучению влияния нейтронного облучения на критические параметры Nb₃Sn. Облучение быстрыми нейтронами в этой работе проводилось до достаточно больших доз, $> 10^{23}$ 1/м², что приводило к

значительному понижению критической температуры и критического поля сверхпроводника.

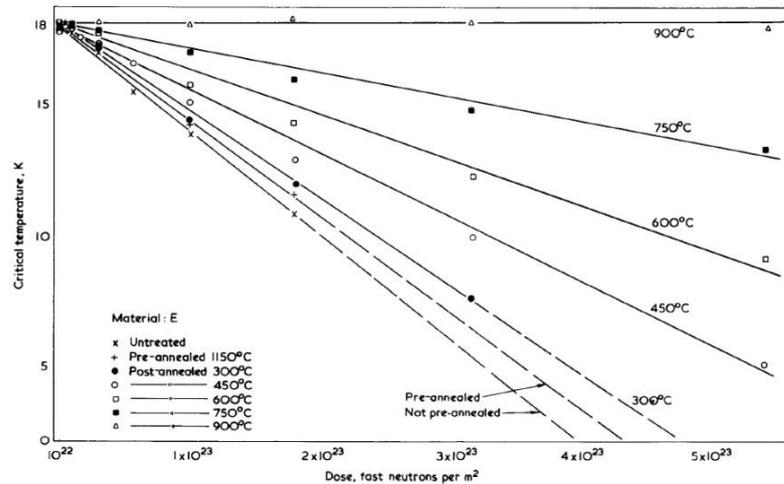


Рисунок 1.11 – Линейная экстраполяция экспериментальной зависимости критической температуры от дозы облучения, полученная в работе Р. Бэтта [60]

В более ранних работах [57]-[59] облучение производилось при меньших дозах, около 10^{22} 1/м², и значимых изменений критических параметров зафиксировано не было. Было показано, что при таких дозах происходит понижение температуры сверхпроводящего перехода всего лишь на 0.8 ± 0.1 К.

Однако ситуация меняется при увеличении дозы. Как показано в работах [60]-[63], в которых проводилось облучение образца при температуре чуть выше комнатной нейтронами в реакторе, сильное уменьшение критической температуры происходит при дозах облучения, начиная с 10^{23} 1/м². В своей работе Р. Бэтт [60] проводил исследование зависимости критической температуры от дозы облучения. Если провести линейную экстраполяцию полученной зависимости, то можно предположить, что температура перехода должна уменьшиться до нуля при дозе $5 \cdot 10^{23}$ 1/м² (Рисунок 1.11).

Согласно работам [61], [62], при этой дозе облучения T_c падает примерно до 3.5 К, что составляет 20% от начального значения. Авторы, однако, описывают такую зависимость критической температуры от дозы облучения через гомогенную модель разупорядочения, которая редко используется при описании подобных эффектов. Небольшое расхождение результатов в различных статьях, наиболее вероятно, связано с неточностями в определении интегральной дозы.

Приведенные выше результаты были получены либо при комнатной температуре, либо при температуре чуть выше комнатной. Но и для низких температур результаты получаются аналогичные. Солл и соавт. в своей статье [64] приводят результаты для облучения нейтронами с дозами до 10^{23} $1/\text{м}^2$ при температуре 10 К. Полученные результаты говорят о том, что изменений критической температуры до дозы 10^{22} $1/\text{м}^2$ практически не происходит, для дозы около 10^{23} $1/\text{м}^2$ уменьшение критической температуры идет по линейному закону, при этом существенного отличия результатов для низко- и высокотемпературного облучения не наблюдается.

Намного меньше информации доступно для случая облучения α -частицами. Тем не менее, Р. Бурбанк и соавт. [66] показали, что основным типом радиационных дефектов при облучении сверхпроводящих образцов из Nb_3Sn α -частицами также являются антиузельные дефекты замещения. В то же время, в работе Х. Виессманна и соавт. [67] показано, что характер уменьшения критической температуры очень похож на случай облучения нейтронами.

Похожие результаты получены и для случая облучения ионами кислорода, в работах [68], [69] исследовалось облучение Nb_3Sn ионами с энергией 24-25 МэВ. Показано, что влияние на критические параметры сверхпроводника похоже на облучение другими частицами, а вот в характере зависимости критической температуры от дозы наблюдается серьезное отличие. Зависимость имеет достаточно сложный вид (Рисунок 1.12), однако сводится к линейной при применении преобразования $S = S_0 \exp(-k\Phi t)$.

Облучение различных сверхпроводников ядрами дейтерия (дейтронами) с энергией 15 МэВ и дозой 10^{21} $1/\text{м}^2$ исследовалось в работе Х. Коффи и соавт. [70], для Nb_3Sn было получено сильное изменение в значении критического тока и уменьшение критической температуры перехода.

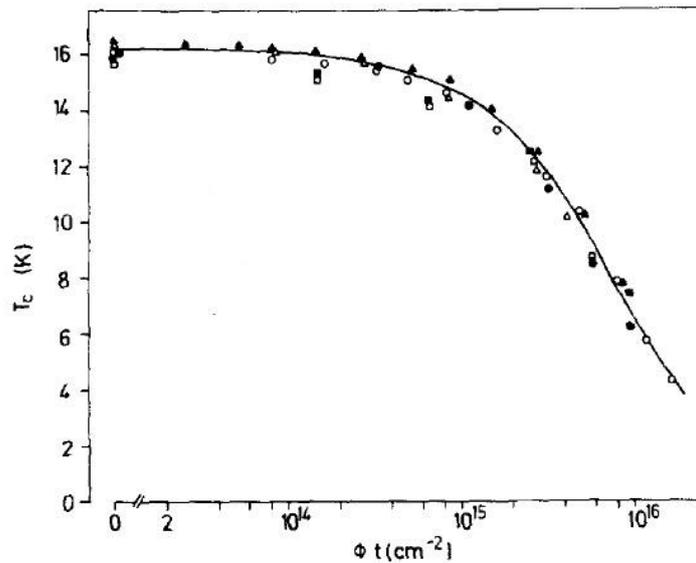


Рисунок 1.12 – Зависимость критической температуры от дозы для случая облучения Nb_3Sn α -частицами, полученная Б. Бесслеином и соавт. [69]

Несмотря на практическую значимость, особенно для прогнозирования работы Большого Адронного Коллайдера (БАК), не очень много информации доступно об исследованиях поведения сверхпроводящих материалов в условиях облучения протонами. Хотя эффект деградации сверхпроводящих характеристик при больших дозах облучения быстрыми протонами может проявляться достаточно сильно. В работе [71] проводилось исследование влияния протонов с энергией 2.83 МэВ на тонкие пленки Nb_3Sn . Были получены интересные результаты, в частности, зафиксировано увеличение критического тока при небольших дозах, до $8 \cdot 10^{20}$ 1/м², и его уменьшение для более высоких доз. Также в результате облучения возникают кластеры дефектов размером от 10 до 100 Å. С учетом того, что длина когерентности для Nb_3Sn составляет 50 Å, можно прийти к выводу, что эти кластеры достаточны для того, чтобы выступать в роли центров пиннинга для вихрей Абрикосова. Повышение концентрации центров пиннинга в определенных пределах может приводить к увеличению критического тока.

1.7 Магнитные и микроскопические исследования образцов Nb₃Sn после облучения протонами с энергией 12 МэВ

Часть образцов, о которых пойдет речь в настоящей работе также были исследованы в НИЦ «Курчатовский институт» в 2017 г [72] группой А.Л. Васильева. Было проведено сопоставление результатов исследования намагниченности и магнитной восприимчивости с изменением микроструктуры (полученной с помощью методов электронной микроскопии) пластин Nb₃Sn различной толщины, облученных протонами с энергиями около 12 МэВ и флюенсами $5 \cdot 10^{17}$ и $1 \cdot 10^{18}$ п/см² (образцы с индексами 2.4 и 2.5 согласно Таблице 4.2). Все образцы облучались попарно по схеме, подробно изложенной в главе 4. Характеристики исследованных образцов показаны в Таблице 1.2, все они представляют собой поликристаллические пластины с поперечным размером в несколько мм и толщиной 150 – 200 мкм.

Было получено, что характер температурного поведения остаточного магнитного момента существенно меняется при облучении (Рисунок 1.13). Для необлученного образца характерен резкий спад с обращением в ноль при температуре 17.9 К, что соответствует температуре сверхпроводящего перехода в материале. Похожее поведение зафиксировано и для трех облученных образцов, с той разницей, что на начальном участке кривой (при низких температурах) значения остаточного магнитного момента выше, чем для необлученного образца, а резкий спад происходит раньше, что свидетельствует об уменьшении температуры сверхпроводящего перехода. Существенно отличное поведение было зафиксировано для образца 2.5#2 для флюенса $1 \cdot 10^{18}$ п/см², в области низких температур наблюдался очень резкий спад, который затем (при температуре около 12 К) замедляется и магнитный момент обращается в ноль при температуре 17.9 К, то есть аналогично случаю необлученного образца.

Таблица 1.2 – Характеристики образцов Nb_3Sn , использованных для экспериментальных исследований в работе [72]

Тип образца	Доза облучения, п/см ²	Толщина, мм	Масса, грамм	Поперечный размер, мм ²
контрольный образец	без облучения	0.19	0.00822	2.53·2.47
2.4#1	$5 \cdot 10^{17}$	0.17	0.0062	2.5·1.9
2.4#2	$5 \cdot 10^{17}$	0.14	0.0054	2.5·2.1
2.5#1	10^{18}	0.22	0.0034	1.1·2.3
2.5#2	10^{18}	0.16	0.00286	1.5·1.6

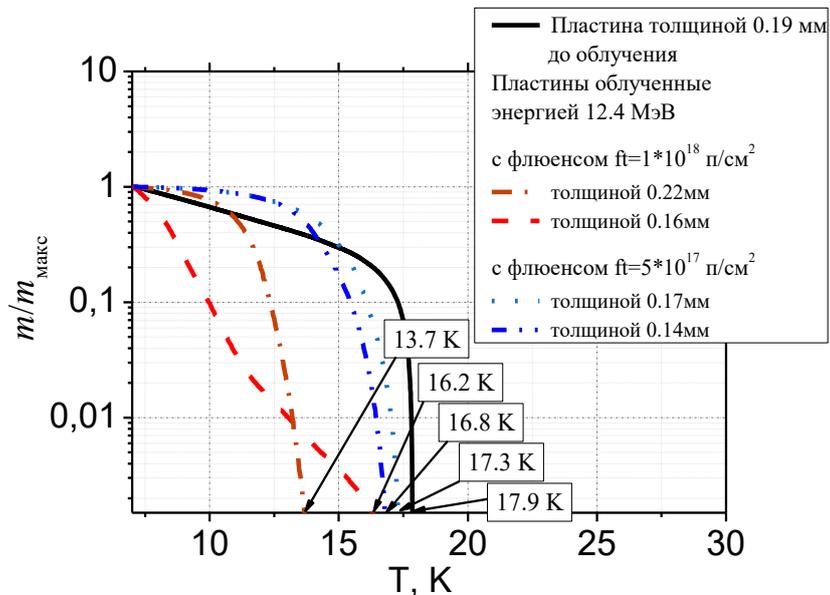


Рисунок 1.13 – Температурная зависимость остаточного магнитного момента исследованных в работе [72] образцов

Подобное поведение можно объяснить появлением в этом образце неоднородной слоистой структуры, где также присутствует область без радиационных повреждений (то есть область за пиком дефектов, после остановки протонов). Это предположение было проверено с помощью измерения температурной зависимости динамической магнитной восприимчивости (Рисунок 1.14). Для необлученного и первых трех облученных образцов зависимости имеют

похожий характер (Рисунок 1.14 (а)): один температурный переход при температурах, соответственно 17.9 К, 15.3 К, 15.3 К, 12.4 К, что соответствует уменьшению критической температуры Nb₃Sn с ростом флюенса. А для образца 2.5#2 (10¹⁸ п/см²) снова было обнаружено аномальное поведение – расщепление на 5 температурных переходов (Рисунок 1.14 (б)) в областях 17.9 К (что соответствует температуре сверхпроводящего перехода чистого необлученного Nb₃Sn), вблизи температуры 13.7 К, два перехода около 9 К (что близко к критической температуре чистого Nb – 9.25 К), а также переход при температуре 2.7 К (что по мнению авторов может соответствовать сверхпроводящему переходу в чистом олове – 3.7 К).

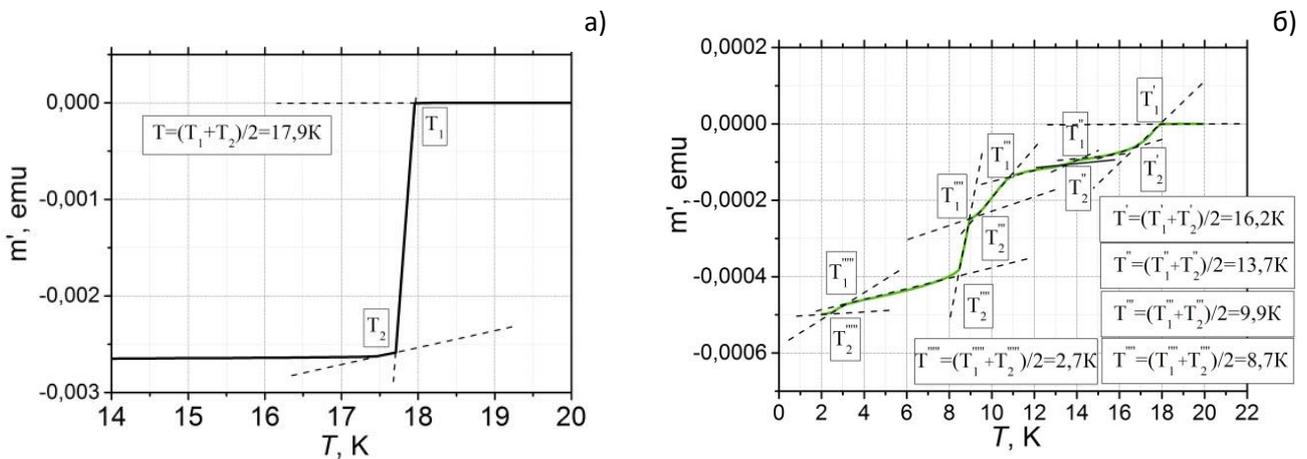


Рисунок 1.14 – Температурная зависимость динамической магнитной восприимчивости для необлученного образца (а) и для образца 2.5#2, облученного протонами с энергией 12.4 МэВ и флюенсом 10¹⁸ п/см² из работы [72]

На основании полученных результатов авторами было выдвинуто предположение об образовании в последнем образце как областей, обогащенных ниобием, так и областей, обогащенных оловом. Также авторами были проведены исследования микроструктуры образца 2.5#2 при помощи просвечивающего растрового электронного микроскопа. На Рисунке 1.15 (а) представлено темнопольное изображение микроструктуры образца, на котором хорошо видны обогащенные Nb частицы с размерами 0.1 – 0.5 мкм. Кроме того, на электронограмме дефектной области исследуемого образца (Рисунок 1.15 (б)) помимо основных рефлексов, соответствующих фазе Nb₃Sn видны

дополнительные концентрические кольца, соответствующие межплоскостным расстояниям металлического Nb.

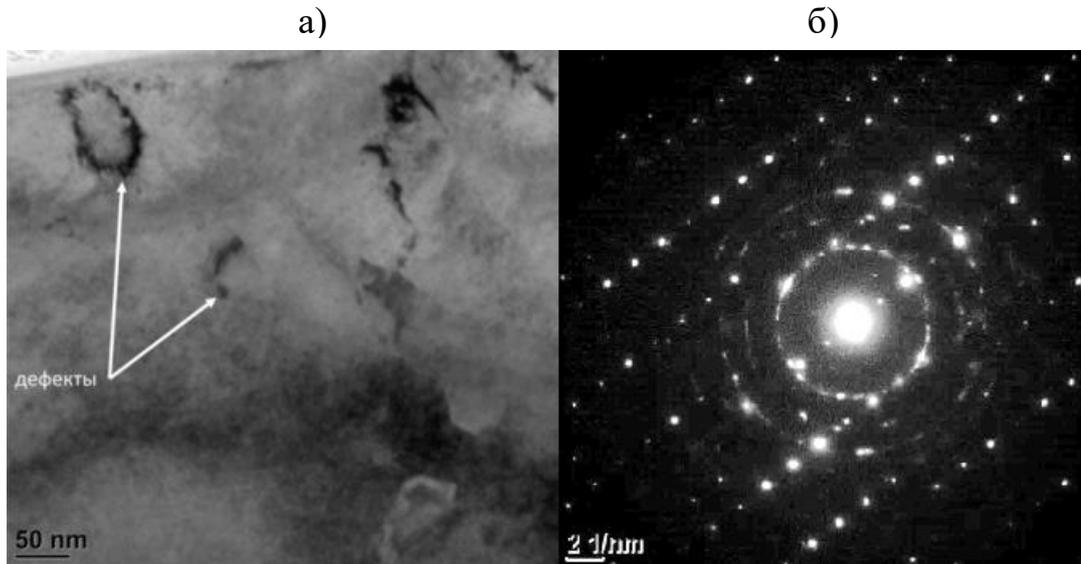


Рисунок 1.15 – Микроскопические исследования образца 2.5#2 (толщина 160 мкм, флюенс 10^{18} п/см²): а) Темнопольное изображение микроструктуры образца с разрешением 50 нм; б) дифракционная картина от дефектной области, приведенное в работе [72]

Таким образом, авторами было показано, что облучение образцов суммарной толщиной 0.31 мм до флюенса $5 \cdot 10^{17}$ п/см² приводит к однородному дефектному состоянию по всей глубине образцов. В то время как облучение пары образцов с суммарной толщиной 0.38 мм (то есть, существенно превышающей расчетную длину пробега протонов в материале) до флюенса 10^{18} п/см² приводит к образованию во втором образце из пары слоистой структуры с пиком повреждений, то есть наличию области максимальной дефектности, а также бездефектной области, соответствующей чистому Nb₃Sn. Кроме того, в этом образце обнаружены домены чистого металлического ниобия, а также некоторые свидетельства выделения олова. В связи с этим возникает необходимость сопоставить полученные авторами результаты с данными рентгеновской дифракции, определить закономерности расслоения второго образца (т.е. появления брэгговского пика *сна*) в зависимости от толщин образцов, а также энергии и

флюенса протонов. Кроме того, важным представляется определение изменений в концентрации и свойствах примесных фаз, таких как NbO, Nb и Sn.

Глава 2. Теоретические основы применяемых методов

2.1 Дифракция рентгеновских лучей

В 1912 году немецкий физик Макс фон Лауэ предсказал, что рентгеновское излучение может быть дифрагировано упорядоченной группой атомов в кристалле. Этот вывод был экспериментально подтвержден двумя его студентами В. Фридрихом и П. Книппингом. Таким образом появился метод дифракция рентгеновских лучей, являющийся одним из основных экспериментальных методов рентгеноструктурного анализа. Теория рентгеновской дифракции подробно рассматривается в различных учебниках по физике твердого тела, например, [73], [74], более подробную информацию можно найти в специализированных книгах [75] - [80].

Дифракция происходит, когда волна встречает множество регулярно расположенных рассеивающих центров, и ее длина имеет тот же порядок, что и расстояние между рассеивающими центрами. Этот факт позволяет использовать в кристаллографии рентгеновское излучение, так как его длина волны и межатомное расстояние, которое и является расстоянием между рассеивающими центрами, имеют одинаковый порядок – единицы ангстрем.

Рентгеновские лучи, являясь разновидностью электромагнитных волн, способны взаимодействовать с заряженными частицами когерентным (с сохранением частоты и сменой фазы на π относительно падающего излучения) и некогерентным (эффект Комптона — энергия рассеянных квантов меньше энергии падающих фотонов) образом. Когерентно рассеянное излучение можно описать на основе теории Дж. Томсона: рентгеновское излучение, попадая на заряженную частицу, вызывает её индуцированные колебания, в результате чего излучается электромагнитная волна с частотой, равной частоте падающего излучения и имеющая сферический фронт. Атом содержит две разновидности заряженных частиц: протоны и электроны, однако рассеяние рентгеновских волн происходит лишь на электронах, поскольку сверхмассивные (по сравнению с электронами)

протоны слабо реагируют на достаточно быстрые ($\sim 10^{18}$ герц) колебания электромагнитного поля падающих лучей. Таким образом каждый из электронов в атоме, а значит и каждый из атомов кристаллической структуры, становится источником когерентно рассеянных волн, которые в результате интерференции могут взаимно усиливаться или ослабляться в различных направлениях.

Некогерентное рассеяние, как правило, не рассматривается в рентгеноструктурном анализе и является фоном профиля интенсивности, поскольку неупруго рассеянные фотоны не могут интерферировать ни с когерентным рассеянием, ни с первичным пучком.

В подходе русского ученого Вульфа и англичан Брэггов дифракция рентгеновских лучей рассматривается как отражение от семейств параллельных кристаллографических плоскостей, проходящих через рассеивающие центры. Для конструктивной интерференции лучей, отраженных от двух соседних атомных плоскостей, их разность хода должна равняться целому числу длин волн (формула Брэгга – Вульфа [81]):

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2)$$

где λ – длина волны падающего излучения; n – порядок отражения (целое число, равное количеству волн, укладываемому в разность хода двух лучей); θ – угол скольжения. На Рисунке 2.1 представлено схематическое изображение вывода формулы Брэгга – Вульфа.

Для рентгеновской дифракции с использованием монохроматического излучения обычно в законе Брэгга – Вульфа n считается равным единице, то есть рассматривается первый порядок дифракции, а рефлекс высших порядков рассматриваются как отражения от других семейств плоскостей решетки. Например, отражение второго порядка от плоскости $(h \ k \ l)$ можно рассматривать, как отражение первого порядка от $(2h \ 2k \ 2l)$ [82]. Закон Брэгга – Вульфа связан с периодичностью кристаллической решетки и не зависит ни от типа рассеивающих центров ни от их расположения в ячейке.

Условие Брэгга – Вульфа может быть выполнено для любого множества плоскостей, у которых межплоскостное расстояние d больше половины длины волны используемого излучения (если $d < \lambda/2$, то $\sin\theta$ становится больше 1, что невозможно), таким образом, определяя максимальный порядок дифракции, который может быть получен с использованием излучения данной длины волны.

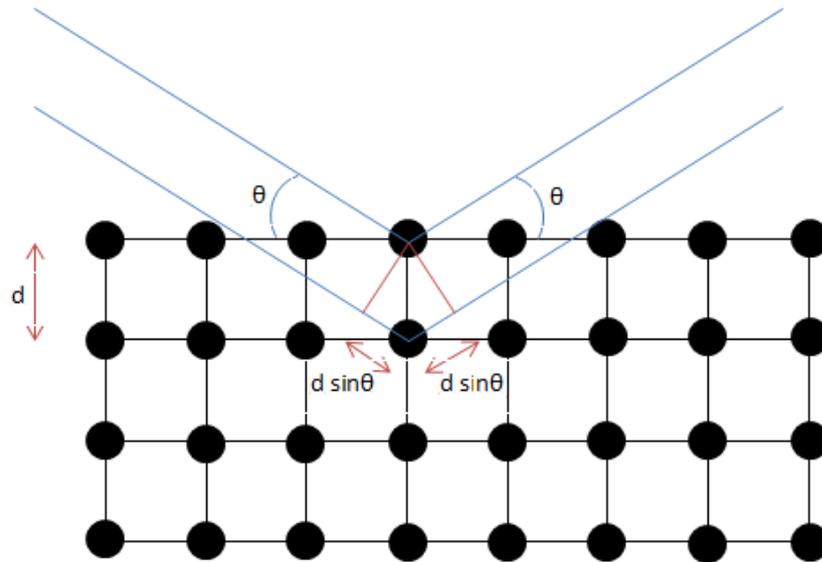


Рисунок 2.1 – Брэгговская дифракция на кристалле

2.2 Порошковая рентгеновская дифракция (XRPD)

Метод порошковой дифракции (также называемый методом Дебая - Шеррера) с использованием источников рентгеновского излучения был предложен независимо двумя группами ученых: Дебаем и Шеррером в Германии в 1916 году [84], и А. Халлом в США в 1917 [85], для случая, если провести эксперимент на монокристаллическом образце по каким-либо причинам невозможно. И даже спустя 100 лет он является одним из основных методов исследования упорядоченной структуры кристаллических материалов.

Порошковый (или поликристаллический) образец состоит из большого числа маленьких кристалликов (размерами до единиц микрон), в котором все ориентации кристаллитов равновероятны, кроме некоторых случаев, когда какое-либо направление по тем или иным причинам является выделенным и преобладает над остальными. Это явление называется преимущественной ориентацией или

текстурой и в большинстве порошковых экспериментов является сильным мешающим фактором. Подробнее о текстурировании будет написано ниже.

Рентгеновское излучения, попадая на кристаллит, дифрагирует под некоторым углом 2θ , для которого выполняется условие Брэгга – Вульфа (важно помнить, что угол θ – это угол между падающим пучком и семейством атомных плоскостей, соответственно 2θ – угол между падающим пучком и дифрагированным). При дифракции от другого кристаллита возникнет луч с другим пространственным направлением, однако с таким же углом 2θ к падающему пучку, определяемым законом Брэгга – Вульфа. Таким образом, вокруг прямого пучка возникнет дифракционный конус, соответствующий набору атомных плоскостей в кристаллах (Рисунок 2.2).

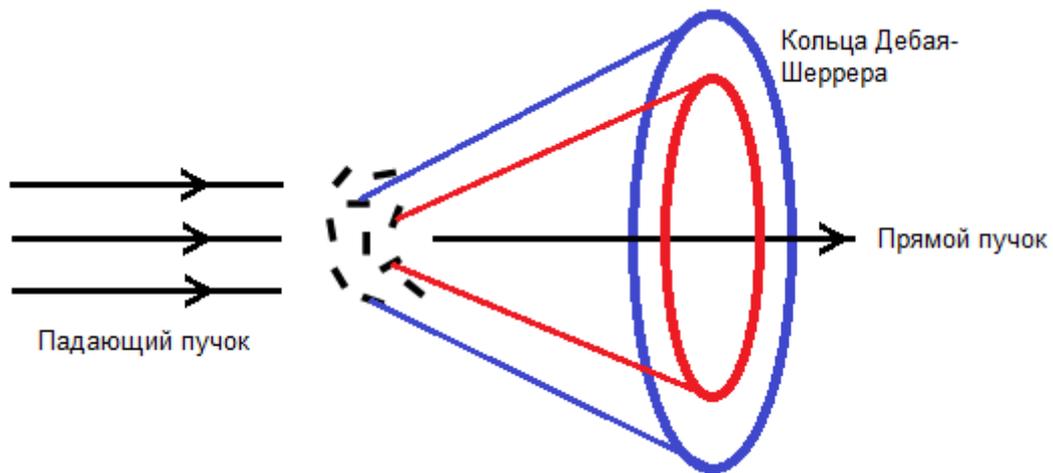


Рисунок 2.2 – Возникновение конусов Дебая – Шеррера в порошковом эксперименте

При пересечении этого конуса детектором на нем будут возникать конические сечения, в простейшем случае это будут окружности с центром на оси прямого пучка, если выбрать поверхность детектора перпендикулярно этой оси. Каждая окружность будет, соответственно, состоять из близко расположенных точек, каждая из которых появляется в результате дифракции от отдельного кристаллита.

2.3 Обработка дифракционных картин

Анализ картин порошковой дифракции можно разделить на два принципиальных подхода: получение информации об отдельных дифракционных рефлексах, в первую очередь их положение и ширины для индирования при расшифровке неизвестной структуры или применения методов Паули [86], ЛеБея [87], [88] для получения информации о микроструктуре вещества; и построение полной структурной модели, расчетная порошковая диаграмма которой совпадет с экспериментально полученной, что используется при решении структур различными методами, такими как метод симулированного отжига (simulated annealing), метод переверота заряда (charge flipping) и др., а также при уточнении структуры по методу Ритвельда. При этом, как правило, ближнеугловая область дифракционной картины используется для индирования, дальнеугловая – для прецизионного определения параметров элементарной ячейки кристалла.

Для получения информации об отдельных рефлексах отлично подходят программы для поиска и аппроксимации пиков различными профильными функциями (Fityk [89] и др.), хотя решение специфических задач часто требует нестандартных подходов к начальным этапам анализа дифрактограмм. Для этого в рамках настоящей работы был разработан пакет программ, включающий в себя 9 программ различной функциональности.

- Dionis – Diffraction open integration software. Программа для автоматического интегрирования двумерных порошковых дифрактограмм с детектора. Она позволяет производить пакетное интегрирование порошковых диаграмм, снятых в рамках одной серии. При этом корректно вводятся все необходимые поправки в интенсивность даже при больших углах наклона, что отличает данную программу от существующих аналогов (Fit2D, Dioptas).
- SyberiaXRD – программа для введения различных поправок в угловую шкалу порошковой диаграммы, оптимизирована для станции «СТМ» КИСИ и для работы с поликристаллическими пластинками различной толщины.

- DiVis и DiVis 2.0 – программы для графической работы с дифракционными картинками (как одномерными, так и двумерными). Программа предназначена для быстрой и удобной визуализации нескольких дифрактограмм для их просмотра и сравнения. Оптимизирована для работы с синхротронными данными.
- LattCalc – программа для прецизионного определения параметров элементарной ячейки на основе углового положения дифракционных отражений. Важным преимуществом является возможность достаточно точного определения параметров для микропримесей, что часто бывает затруднительно при использовании методов ЛеБея и Ритвельда.
- DiAna – Diffraction Analyzer. Программа для получения основных микроструктурных параметров в полуавтоматическом режиме. Функционал включает в себя возможность автоматической калибровки по выбранному кристаллографическому стандарту для уточнения длины волны и получения параметров аппаратной функции. В программе также реализован алгоритм Вильямсона – Холла, о котором подробнее будет рассказано ниже, для определения размеров кристаллитов и микронапряжений. Возможно моделирование дифракционных рефлексов различными функциями, среди которых функции Гаусса, Лоренца, псевдо-Фойгта и Пирсона. Реализована возможность уточнения параметров кристаллической решетки на основе получаемых данных о рефлексах в автоматическом и полуавтоматическом режимах. В отличие от большинства других программ, например, программы fityк, возможно автоматическое уточнение диффузного фона дифракционной картины для получения более корректных данных о рефлексах.
- DiffScan – программа для осуществления азимутального сканирования двумерной порошкограммы на выбранном брэгговском угле по заданным параметрам дифракционного эксперимента. В частности, может использоваться для анализа качества усреднения дифракционной картины

при работе с сильно текстурированными и крупнокристаллическими образцами, подходит также для текстурного анализа.

- DiffMerge – программа для сглаживания дифракционных пиков и склеивания дифракционных картин, снятых при различных положениях двумерного детектора.
- PolyCorr – программа для автоматического введения полиномиальных поправок в угловую шкалу и интенсивность дифракционной картины непосредственно во время интегрирования.

В большинстве случаев обработка дифрактограммы не завершается анализом отдельных пиков, а проводится полнопрофильное моделирование всей кривой. Этот вопрос будет подробно описан ниже.

2.3.1. Анализ уширений

В идеальном кристалле бесконечно большого размера с отсутствием дефектов и при совершенной экспериментальной аппаратуре пики бы имели бесконечно малую ширину и их профили описывались бы δ -функцией. В реальных условиях дифракционные рефлексы являются уширенными, к этому приводит большое количество различных факторов, которые можно разбить на две категории: аппаратное уширение — вследствие несовершенства экспериментальной установки и физическое — вызываемое свойствами образца.

Функции, используемые для моделирования отдельных дифракционных рефлексов, должны максимально точно описывать экспериментальный профиль распределения интенсивности. Кроме того, они должны зависеть от физических характеристик вещества, если требуется получить информацию о структурных свойствах. Существуют множество подходов к описанию дифракционных линий, однако наиболее часто использующимися в последнее время являются функции Пирсона [90], Фойгта [91], псевдо-Фойгта [92], а также функции Гаусса и Лоренца (Рисунок 2.3). Функция Пирсона представляет собой лоренциан в некоторой степени m , который сводится к обычной функции Лоренца при $m=1$ и к функции

Гаусса при $m \rightarrow \infty$. Функция Фойгта представляет собой свертку функций Гаусса и Лоренца, однако для упрощения вычислений, как правило, используется их линейная комбинация – т.н. функция псевдо-Фойгта:

$$pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x), \quad (3)$$

где $0 < \eta < 1$ – параметр псевдо-Фойгта.

В таком подходе гауссиан отвечает за аппаратную часть уширения, лоренциан – за физическую.

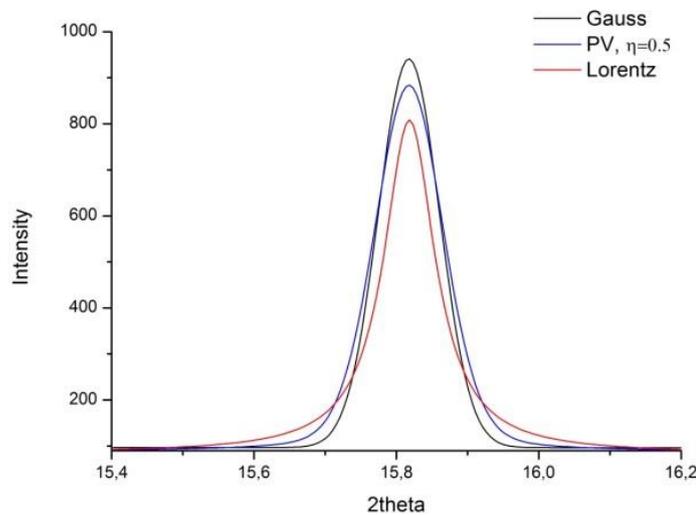


Рисунок 2.3 – Сравнение функций Гаусса, Лоренца и псевдо-Фойгта

Аппаратное уширение

Аппаратное уширение дифракционных пиков связано с несовершенством оптических элементов экспериментальной установки, вызывающих угловое расхождение пучка фотонов, дифракцию на щелях, изменяющих поперечный размер пучка и энергетическим разрешением монохроматора. Угловую зависимость аппаратного уширения, имеющего, как уже было сказано выше, гауссовский профиль, принято описывать эмпирической формулой Кальотти (Рисунок 2.4) [93]:

$$\beta^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta}. \quad (4)$$

В оригинальной формуле использовались только первые три слагаемых, последний был добавлен позднее, как т. н. Шерреровский член, используемый для более тонкой настройки уширений вдоль угловой шкалы. С учетом того, что

$$1 + \tan^2 \theta = \frac{1}{\cos^2 \theta}, \quad (5)$$

только два из трех параметров U , V , P могут варьироваться одновременно.

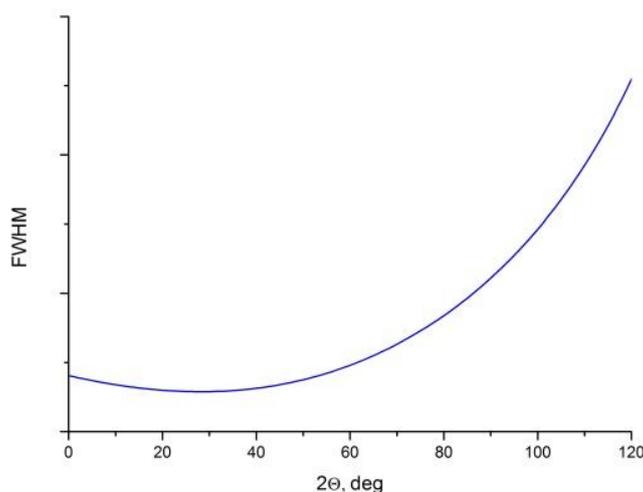


Рисунок 2.4 – Зависимость Кальотти

Аппаратное уширение обычно определяют, измеряя кристаллографический стандарт – образец с известной структурой и крупными частицами, для которого физическое уширение пренебрежимо мало. Как правило, в качестве таких стандартов используются сертифицированные порошки LaB_6 , NAC ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$), Si , Al_2O_3 , CeO_2 и некоторые другие. Причем зачастую на синхротронных станциях этот же стандарт используют и для калибровки инструмента.

Физическое уширение

Физическое уширение связано с несовершенством образца и описывается лоренцевским вкладом в профильную функцию. Его можно формально разделить на две части: размерное уширение, связанное с конечностью размеров кристаллических зерен, и деформационное, связанное с дефектной структурой

образца. Таким образом, простейший анализ физического уширения дает возможность оценить такие параметры, как микронапряжения и размер частиц. Под микронапряжениями в дифракции обычно понимаются искажения решетки, приводящие к появлению неоднородных полей упругой деформации. А размерами частиц считаются не физические размеры, а некоторым образом усредненное по образцу значение размера области когерентного рассеяния вдоль кристаллографического направления, определяемого индексами каждого конкретного дифракционного пика — шерреровский размер.

Самым простым способом оценить размер частиц является уравнение Шеррера [94] (в русскоязычной литературе часто именуемое уравнением Селякова-Шеррера):

$$D_s = \frac{K_{hkl}\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (6)$$

где λ – длина волны излучения, K_{hkl} – константа Шеррера (безразмерный коэффициент формы частиц, $K_{hkl} = 2[\ln 2/\pi]^{1/2} \sim 0.9394373$ для сферических частиц), β – интегральная ширина пика, за вычетом инструментальной ширины, в радианах, D_s – шерреровский размер. В данном случае считается, что кристаллическая решетка не деформирована и не содержит дефектов, чего в реальных системах не бывает. Т. о. можно сказать, что уравнение Шеррера определяет нижнюю границу области возможных значений размера ОКР, определяемых в конкретном эксперименте.

Для учета размерного и деформационного вкладов в физическое уширение проще всего использовать метод Вилльямсона - Холла [95], который реализован, в частности, в методах Ритвельда и ЛеБея о которых будет сказано ниже. В таком подходе считается, что оба уширения имеют лоренцевский профиль, и, соответственно, их вклады могут быть просуммированы, так как свертка двух лоренцианов с интегральными ширинами β_1 и β_2 также будет иметь лоренцевский профиль с шириной, равной сумме интегральных ширин своих компонент:

$$\beta = \beta_1 + \beta_2. \quad (7)$$

Размерное уширение в этом случае описывается с помощью формулы Шеррера, а деформационное через формулу Стокса-Вильсона [96]:

$$\varepsilon = \beta_{def}(2\theta)ctg\theta. \quad (8)$$

Поскольку для формулы Стокса-Вильсона знание природы дефектов не требуется, то величина ε не имеет строгого физического смысла, а лишь показывает среднее искажение структуры образца.

Общее физическое уширение рассчитывается по формуле:

$$\beta(2\theta) = \beta_{def}(2\theta) + \beta_{size}(2\theta) = \varepsilon \cdot tg\theta + \frac{K_{hkl}\lambda}{\beta\cos\theta}. \quad (9)$$

или

$$\frac{\beta(2\theta)\cos\theta}{\lambda} = \frac{\varepsilon\sin\theta}{\lambda} + \frac{K_{hkl}}{D_s}. \quad (10)$$

Таким образом, для разделения размерного и деформационного вкладов в уширение пика необходимо построить зависимость $\frac{\beta(2\theta)\cos\theta}{\lambda} \left(\frac{\varepsilon\sin\theta}{\lambda} \right)$ и аппроксимировать ее линейной функцией с помощью метода наименьших квадратов (Рисунок 2.5). Тогда величина микронапряжений будет равна угловому коэффициенту полученной прямой, а шерреровский размер - обратно пропорционален свободному члену.

Анализ отдельных рефлексов с их последующей аппроксимацией профильными функциями и оценка размеров и микронапряжений по методам Шеррера и Вильямсона - Холла не требует никаких знаний об атомной структуре исследуемого вещества. В случае, если такая информация доступна, то возможно построение расчетной дифрактограммы на основе известной структурной модели с последующим ее уточнением. В таком подходе положение рефлексов рассчитывается из параметров элементарной ячейки, ширина из параметров кристаллитов, а интенсивность — либо является варьируемым параметром —

метод ЛеБея, либо рассчитывается из параметров всех атомов в структуре — метод Ритвельда.

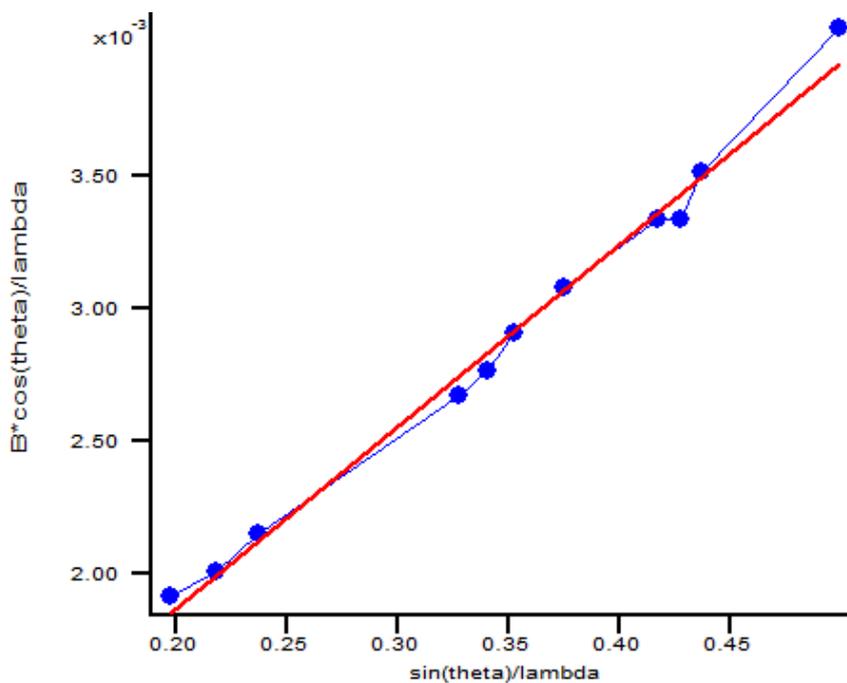


Рисунок 2.5 – Построение Вильямсона – Холла

2.3.2. Метод ЛеБея

В случае если полная информация о кристаллической структуре не нужна, можно для моделирования дифрактограммы использовать суперпозицию функции, описывающей фон, и аналитических профильных функций. В таком подходе главным становится определение параметров кристаллической решетки по положению брэгговских рефлексов, а также микроструктурные параметры, описывающие профили всех пиков. Интенсивности рефлексов в таком случае являются варьируемым параметром. Метод позволяет с высокой точностью определять параметры элементарной ячейки, размеры кристаллитов и микронапряжения.

Параметры кристаллической решетки

Как уже было сказано ранее, положение пиков на шкале углов зависит только от межплоскостного расстояния d , которое, в свою очередь, связано с параметрами решетки. Важно помнить, что в реальных системах положение рефлекса - это

положение его центра тяжести, а не максимума интенсивности. Общее выражение для d (т.е. для триклинной сингонии):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \alpha} + 2 \frac{kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \beta} + 2 \frac{hl}{ac} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} + \frac{\frac{l^2}{c^2 \sin^2 \gamma} + 2 \frac{hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}. \quad (11)$$

Для высших сингоний выражение упрощается:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} - \text{Кубическая}, \quad (12)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \text{Гексагональная}, \quad (13)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \text{Тетрагональная}, \quad (14)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \text{Орторомбическая}, \quad (15)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl}{ac \sin^2 \beta} - \text{Моноклиная}. \quad (16)$$

В зависимости от симметрии решетки некоторые плоскости (hkl) имеют абсолютно одинаковые межатомные расстояния (d), в результате их рефлексы будут находиться на абсолютно одинаковом дифракционном угле, что влияет на интенсивность пиков и число независимых рефлексов.

Анализ ширины дифракционных рефлексов в методах ЛеБея и Ритвельда реализован с помощью подхода Вильямсона — Холла, при этом интегральную ширину принято описывать функцией вида:

$$\beta(2\theta) = \frac{L_x}{\cos\theta} + L_y \operatorname{tg}\theta, \quad (17)$$

где L_x и L_y – варьируемые параметры, взаимно-однозначно связанные с шерреровским размером кристаллитов и средними микронапряжениями соответственно.

2.3.3. Метод Ритвельда

Метод полнопрофильного анализа дифракционных картин через построение полной структурной модели был впервые предложен Х. Ритвельдом [98], [99] для нейтронной дифракции. Он основан на итерационной минимизации отклонения между экспериментальной и расчетной дифрактограммами по методу наименьших квадратов. В качестве функции минимизации была выбрана следующая нормированная сумма:

$$WSS = \sum_i \omega_i (I_i^{exp} - I_i^{calc})^2, \quad \omega_i = \frac{1}{I_i^{exp}}. \quad (18)$$

Расчетная дифрактограмма в рамках данного метода вычисляется как сумма двух слагаемых: полиномиальной функции, описывающей фон, и основной части, зависящей от большого числа сомножителей, характеризующих различные структурные параметры.

$$I_i^{calc} = B(2\theta_i) + S_F \sum_{j=1}^{Nphases} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{Npeaks} L_k |F_{k,j}|^2 S_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j, \quad (19)$$

где

$I_i^{calc}(2\theta_i)$ – зависимость расчетной интенсивности от угла рассеяния,

$B(2\theta_i)$ – функция, описывающая фон дифрактограммы,

S_F – шкальный множитель,

L_k – Лоренц – поляризационный фактор и геометрический фактор,

$F_{k,j}$ – структурный фактор

$S_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j})$ – профильная функция

$P_{k,j}$ – текстурный фактор

A_j – фактор поглощения

Рассмотрим последовательно все члены этой функции

- **Фон**

В идеальном кристалле упругое рассеяние рентгеновских волн происходит только в направлениях, определяемых законом Брэгга-Вульфа. В случае смещения атомов из своих равновесных позиций и появления в кристалле различных дефектов, наряду с максимумами интенсивности на дифракционной картине появляется плавная составляющая, соответствующая диффузному рассеянию на несовершенствах кристалла - то есть рассеянию рентгеновских лучей образцом в направлениях, для которых не выполняется закон Брэгга-Вульфа. Диффузное рассеяние велико в случае аморфных или слабоупорядоченных веществ, для хороших кристаллических образцов такой фон довольно мал.

Помимо диффузного рассеяния, фон дифракционной картины может быть обусловлен собственными шумами детектора, а также процессами неупругого рассеяния рентгеновских волн – уже упоминавшийся в настоящей работе эффект Комптона и рентгеновская флуоресценция.

Как правило, фон в методе Ритвельда представляется полиномиальной функцией:

$$B(2\theta_i) = \sum_{n=0}^{N_b} a_n (2\theta_i)^n, \quad (20)$$

где N_b – степень полинома, a_n – коэффициенты полинома. В редких случаях для необычного фона можно использовать более сложные функции или задавать фон вручную.

- **Шкальный множитель**

Шкальный множитель для отдельной кристаллической фазы представляется в виде:

$$S_j = S_F \sum_{j=1}^{Nphases} \frac{f_j}{V_j^2}, \quad (21)$$

где S_F – общий множитель, зависящий от параметров эксперимента (интенсивности пучка, времени измерения и т.д.), f_j – объемная доля фазы, V_j^2 – объем элементарной ячейки.

- **Текстурный фактор**

Кристаллографическая текстура, или преимущественная ориентация, возникает, если большое число кристаллитов ориентируются вокруг определенного кристаллографического направления. Она может возникать в результате внешнего воздействия, например, прокатки фольг, при специфических условиях кристаллизации (электрические и магнитные поля, градиент температур) и т.д. Текстурование бывает однокомпонентным – если все кристаллиты имеют одну преимущественную ориентацию и многокомпонентной, если таких ориентаций несколько.

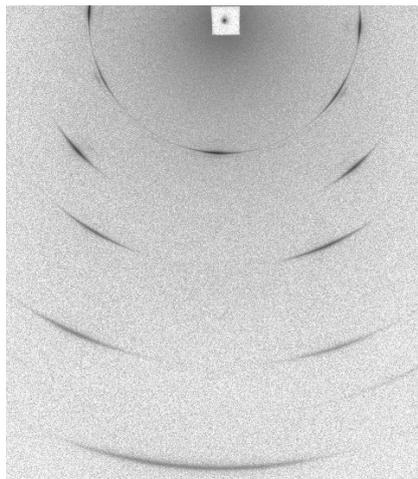


Рисунок 2.6 – Влияние текстурования на двумерную порошковую дифракционную картину на примере холоднокатаной сверхпроводящей ленты NbTi.

На дифрактограмме текстура проявляется в виде появления на дебаевских кольцах регулярно расположенных областей повышенной и пониженной интенсивности (Рисунок 2.6).

Существует довольно большое количество методов анализа текстуры, основанных, как правило, на построении полюсных фигур – стереографических проекций определенного семейства плоскостей на выбранную внешнюю плоскость для всех кристаллитов [100]. К настоящему времени написано много работ по использованию текстурного анализа и полюсных фигур в методе Ритвельда [101]-[104], однако одним из наиболее простых и часто используемых подходов к учету текстурных эффектов является метод Марча – Долласа [105], [106], в котором текстурный фактор описывается следующей формулой:

$$P_{k,j} = \frac{1}{m_k} \sum_{n=1}^{m_k} \left(P_{md}^2 (\cos \alpha_n)^2 + \frac{(\sin \alpha_n)^2}{P_{md}} \right)^{-\frac{3}{2}}, \quad (22)$$

где P_{md} - уточняемый параметр Марча – Долласа, m_k – мультиплетность рефлекса, α_n – угол между осью текстурирования и кристаллографической плоскостью hkl.

- **Коэффициент поглощения (абсорбционный множитель)**

Анализ потерь интенсивности прямого и дифрагированного рентгеновского пучка был впервые представлен Дарвином (1922) [107] в виде двух дифференциальных уравнений, которые, в свою очередь, были подправлены Гамильтоном (1957) [108] для учета остальных процессов рассеяния, отличных от брэгговской дифракции. Уравнения Гамильтона – Дарвина выглядят следующим образом:

$$\frac{\partial I_i}{\partial x} = \tau I_i + \sigma I_d, \quad (23)$$

$$\frac{\partial I_d}{\partial y} = \tau I_d + \sigma I_i, \quad (24)$$

где I_i и I_d – интенсивности падающего и дифрагированного пучка соответственно, x, y – направления этих пучков, σ – сечения рассеяния, τ – сечение всех процессов, происходящих с пучком, если считать, что в образце происходят только процессы поглощения и брэгговской дифракции, то $\tau = \sigma + \mu$, где μ – линейный коэффициент поглощения [109].

Данная система дифференциальных уравнений не решается в общем случае, поэтому было предпринято большое количество попыток решить ее в упрощенных частных случаях для различных геометрий (см., например, [110], [111]). Один из таких методов для геометрии пропускания основан на сведении этих дифференциальных уравнений к закону Бугера – Ламберта – Бэра в дифференциальной форме, и после интегрирования принимают вид:

$$I_i = I_i^0 e^{-\mu d}, \quad (25)$$

$$I_d = I_d^0 e^{-\mu \frac{d}{\cos 2\theta}}, \quad (26)$$

где d – толщина образца, 2θ – дифракционный угол для данного отражения.

Как правило, в различных программах по ритвельдовскому анализу коррекция поглощения не производится вообще, при этом в геометрии отражения образец считается бесконечно толстым, а в геометрии пропускания – бесконечно тонким.

- **Лоренц – поляризационный и геометрический факторы - LPG**

Как следует из названия, этот множитель состоит из трех частей: Лоренц – фактора, поляризационной коррекции и геометрического фактора. Фактор поляризации обычно представляется в виде:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}. \quad (27)$$

В случае использования монохроматора, который сам поляризует излучение, и с учетом поляризации первичного пучка, это выражение переписывается в виде:

$$P = \frac{1 - K + K \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M}{2}, \quad (28)$$

где θ_M – брэгговский угол монохроматора, K - безразмерный коэффициент, называемый поляризационным фактором, $K=0$ для нейтронов, $K = 0.5$ для лабораторных источников, $K \sim 0.1$ для синхротронного излучения.

Лоренц-фактор связан со свойствами сферы Эвальда. Поскольку в действительности параметры, которые фигурируют в законе Брэгга – Вульфа (λ , d) имеют небольшой разброс значений, то условие максимума интерференции будет выполняться в некоторой окрестности среднего значения 2θ , говоря другими словами, сфера Эвальда имеет оболочку конечной толщины. В таком случае выполнение условия возникновения дифракции, то есть пересечения сферы Эвальда, будет зависеть от эффективной толщины оболочки сферы на угле 2θ , и будет пропорциональна $\frac{1}{\sin\theta}$.

Геометрический фактор связан со свойствами детекторов излучения, в случае линейного детектора, окно детектора, имеющее постоянные размеры будет пересекать дебаевские кольца, радиус которых растет с увеличением 2θ . В этом случае необходимо ввести геометрическую поправку

$$G = \frac{1}{\sin 2\theta}. \quad (29)$$

Таким образом, можно ввести общий фактор, объединяющий вышеперечисленные, который будет равен

$$LPG = \frac{1 - K + K \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M}{2 \sin^2 \theta \cos \theta}. \quad (30)$$

Однако надо иметь в виду, что LPG фактор сильно зависит от свойств излучения и экспериментальной установки и должен быть скорректирован для условий конкретного эксперимента.

• Структурный фактор

Известно, что амплитуда рассеянного излучения пропорциональна Фурье-образу функции распределения электронной плотности в кристалле:

$$A \sim F(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{-2\pi i \vec{q} \vec{r}} d\vec{r}. \quad (31)$$

Поскольку электронная плотность системы является суммой электронных плотностей составляющих ее атомов

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j \rho_a^j(\vec{r}_a + \vec{r}_j). \quad (32)$$

Тогда

$$\begin{aligned} F(\vec{q}) &= \int_V \rho(\vec{r}) e^{-2\pi i \vec{q} \vec{r}} d\vec{r} = \int_V \sum_j \rho_a^j(\vec{r}_a + \vec{r}_j) e^{-2\pi i \vec{q} \vec{r}} d\vec{r} \\ &= \sum_j e^{-2\pi i \vec{q} \vec{r}_j} \int_V \rho_a^j(\vec{r}_a) e^{-2\pi i \vec{q} \vec{r}_a} d\vec{r} = \sum_j e^{-2\pi i \vec{q} \vec{r}_j} f_a(\vec{q}) \end{aligned} \quad (33)$$

По закону Брэгга-Вульфа вектор $\vec{q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$, где h, k, l – индексы Миллера, а $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ – вектора обратной решетки. Соответственно

$$\begin{aligned} F(\vec{q}) &\rightarrow F_{hkl} \\ &= \sum_j e^{-2\pi i (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) (x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c})} f_a(\vec{q}) \\ &= \sum_j e^{-2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)} f_a(\vec{q}), \end{aligned} \quad (34)$$

где x_n, y_n, z_n – координаты атома. Суммирование в данном случае можно вести по всем атомам в пределах элементарной ячейки ввиду симметрии кристалла.

Для одного электрона можно записать $\rho_e(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2$, где $\psi(\vec{r})$ – волновая функция электрона. Тогда полная электронная плотность атома будет суммой по всем электронам:

$$\rho_a(\vec{r}) = \sum_{j=1}^Z \rho_e(\vec{r}) = \sum_{j=1}^Z |\psi_j(\vec{r})|^2, \quad (35)$$

где Z – атомный номер. Величина $f_a(\vec{q}) = F(\rho_a(\vec{r}))$ является Фурье-образом полной электронной плотности атома и называется атомным фактором рассеяния, для нейтронной дифракции принято называть эту величину длиной рассеяния и обозначать b_n .

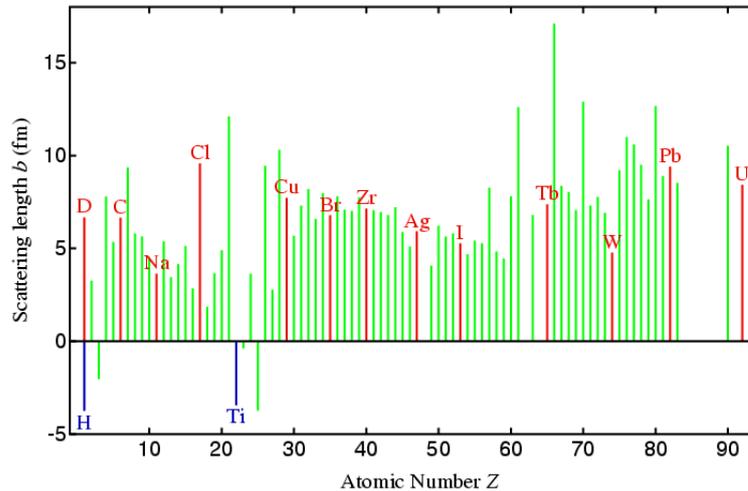


Рисунок 2.7 – Зависимость нейтронной длины рассеяния в фм от атомного номера элемента Z [112]

В общем случае атомный фактор рассеяния зависит от атомного номера элемента: в случае рентгеновской дифракции он растет линейно с ростом Z , в случае нейтронной дифракции зависимость от атомного номера сильно немонотонна (Рисунок 2.7).

Для рентгеновского излучения атомный фактор также зависит от угла рассеяния, при нулевом угле он равен Z , при его повышении – резко уменьшается. Для нейтронов такого поведения не наблюдается (Рисунок 2.8), поэтому на

нейтронных дифрактограммах, как правило, систематическое уменьшение интенсивности дальних рефлексов выражено слабее.

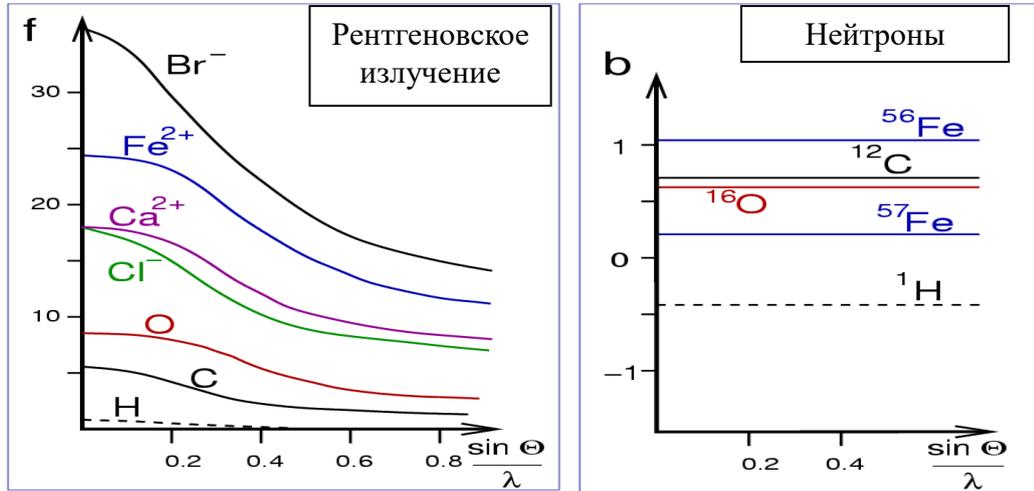


Рисунок 2.8 – Зависимость атомного фактора рассеяния от дифракционного угла для случая рентгеновского излучения и нейтронов [113]

Полученное выражение для структурного фактора справедливо для случая стационарных атомов, необходимо также учесть атомные колебания вокруг положения равновесия. Электронная плотность в этом случае будет выражаться как $\rho_a(\vec{r} - \vec{r}')$, пусть теперь $p(\vec{r}')$ - вероятность этого движения, тогда

$$\rho_{at}(\vec{r}) = \int \rho_a(\vec{r} - \vec{r}') p(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (36)$$

$$f_{at}(\vec{q}) = F(\rho_{at}(\vec{r})) = f_a(\vec{q}) \int p(\vec{r}') e^{2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' = f_a(\vec{q}) \cdot t(\vec{q}). \quad (37)$$

Пусть теперь $p(\vec{r}')$ описывается функцией Гаусса, вида

$$p(\vec{r}') = \frac{1}{\sqrt{2\pi U}} e^{-\frac{r'^2}{2U}}, \text{ где } U = \langle r'^2 \rangle. \quad (38)$$

Тогда

$$t(\vec{q}) = e^{-2\pi^2 U q^2} = e^{-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} = e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}, \quad (39)$$

где $B=8\pi^2 U$ [\AA^2] – температурный фактор, он включает как совместное движение молекул в целом, так и движение отдельных атомов в частности.

Таким образом:

$$f_{at}(\vec{q}) = f_a(\vec{q}) e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}. \quad (40)$$

Однако тепловое движение всегда анизотропно, потому что движение вдоль атомной связи с изменением ее длины существенно менее вероятно, чем движение поперёк. Так что более правильно представлять атомы эллипсоидами с шестью параметрами:

$$t_{hkl} = e^{-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{12} hka^*b^* + 2U_{13} hla^*c^* + 2U_{23} klb^*c^*)}. \quad (41)$$

Окончательно имеем:

$$|F_{k,j}|^2 = \left| \sum_{n=1}^N a_n f_n e^{-B_n \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} e^{2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)} \right|^2. \quad (42)$$

a_n – заселенность атомной позиции, т.е. вероятность присутствия атома в заданной позиции. В случае присутствия в образце большого числа атомных вакансий, сильного разупорядочения, в частности для случая антиузельного разупорядочения, а также для твердых растворов замещения заселенность может быть меньше 1 и ее необходимо уточнять в процессе обработки экспериментальных данных.

В качестве параметров, характеризующих качество проведенного уточнения, используются т. н. R-факторы (R_p , R_{wp} и R_{exp}) и параметр GoF (Goodness of Fit).

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^N |I_i^{exp} - I_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^N |I_i^{exp}|}, \quad R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N |\omega_i (I_i^{exp} - I_i^{calc})|^2}{\sum_{i=1}^N |\omega_i (I_i^{exp})|^2}},$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_{i=1}^N |\omega_i (I_i^{exp})|^2}}, \quad GoF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}, \quad \omega_i = \frac{1}{\sqrt{I_i^{exp}}}. \quad (43)$$

где N - число экспериментальных точек, P – число уточняемых параметров.

R_p и R_{wp} - простой и взвешенный факторы, они наиболее просто и наглядно показывают качество соответствия модели исходным данным. R_{exp} представляет собой минимальное возможное значение R_{wp} для текущего числа уточняемых параметров. GoF – отношение R_{wp} к R_{exp} , для хорошего уточнения должно быть меньше 2. Однако главным критерием оценки качества проведенного уточнения является вид разностной дифрактограммы, на которую следует обращать внимание после каждого цикла подгонки (Рисунок 2.9).

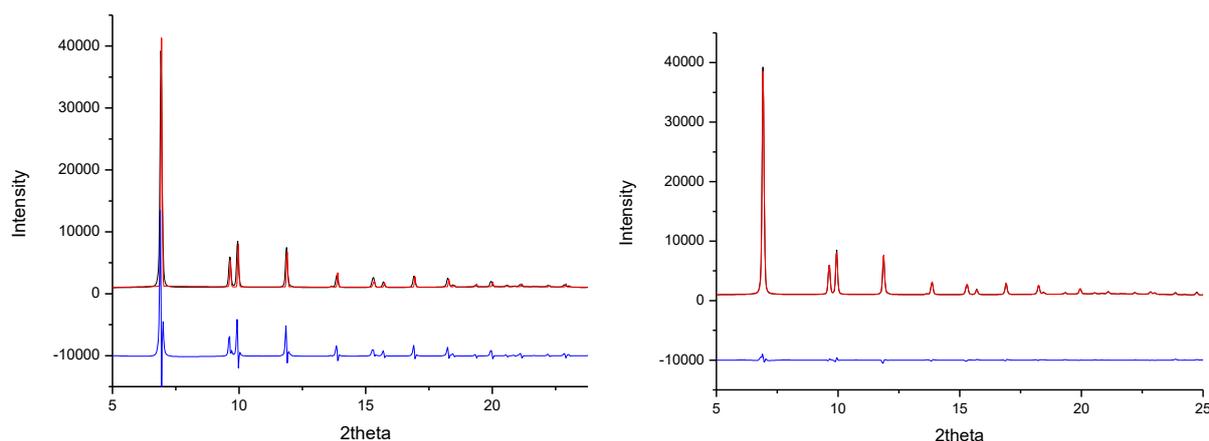


Рисунок 2.9 – Экспериментальная (черная), расчетная (красная) и разностная (синяя) дифрактограммы металлорганического соединения CAU – 1 [114], полученная на синхротроне BESSY II, Берлин, Германия, на первом (слева) и последнем (справа) шагах уточнения

Существует довольно большое количество компьютерных программ для полнопрофильного анализа, наиболее известные из которых это FULLPROF [115], GSAS [116], Maud [117], Jana [118] и ReX[119]. Они позволяют с высокой точностью оценивать структурные параметры для всех содержащихся в образце кристаллических фаз. Программы позволяют работать с данными

монокристалльной и порошковой дифракции, полученными с использованием рентгеновских, в том числе синхротронных, и нейтронных источников. Зачастую важной задачей становится процесс решения структуры из дифракционных данных. Для этих целей часто используются программы EXPO [120] и F.O.X [121]. Обработка дифрактограмм в этом случае проходит в три основных этапа. Во-первых, проводится индцирование пиков с последующим определением типа кристаллической решетки и пространственной группы симметрии. Во-вторых, осуществляется варьирование атомных позиций в пределах элементарной ячейки, «собираение» молекулы из отдельных атомов, на основе данных химического синтеза, правил стереохимии, характерных длин связей, валентных и торсионных углов и т.д. И на последнем этапе проводится ритвельдовское уточнение.

2.4 Резонансная дифракция

Как было отмечено выше, одним из ключевых параметров, определяющих интенсивность дифракционных рефлексов, является атомный фактор рассеяния $f_{at}(\vec{q})$ – фундаментальная характеристика, присущая всем типам атомов и зависящая от атомного номера. Атомный фактор монотонно уменьшается при увеличении модуля вектора \vec{q} , другими словами, угла рассеяния. С появлением синхротронных источников, генерирующих непрерывный спектр электромагнитного излучения достаточно широкого диапазона, стала возможна реализация, с одной стороны, специфических методик, требующих динамического перестроения длины волны излучения (например, EXAFS, XANES [122], [123]), с другой, выбора наиболее подходящего значения длины волны в условиях конкретного эксперимента. В частности, стало возможно проводить измерения вблизи края поглощения определенного элемента, входящего в состав образца. В этом случае, когда энергия фотона становится близка к той, что необходима для выбивания основного электрона из атома, процессы поглощения и дифракции начинают конкурировать между собой [124]. В этом случае атомный фактор рассеяния перестает быть действительной величиной, не зависящей от энергии:

$$f_{at}(\vec{q}, E) = f_0(\vec{q}) + f'(\vec{q}, E) + if''(\vec{q}, E), \quad (44)$$

где $f_0(\vec{q}) \equiv f_{at}(\vec{q})$, а $f'(\vec{q}, E)$ и $f''(\vec{q}, E)$ – действительная и мнимая части резонансно-дисперсионной поправки. Поскольку f' и f'' связаны преимущественно с внутренними электронными оболочками, радиус которых существенно меньше длины волны рентгеновских фотонов, эта поправка достаточно слабо зависит от переданного импульса, соответственно, влияние резонансной поправки становится более существенным на больших углах рассеяния. Атомный фактор тогда можно переписать в следующем виде:

$$f_{at}(\vec{q}, E) = f_0(\vec{q}) + f'(E) + if''(E). \quad (45)$$

Термин «резонансная» в данном случае более корректен, чем все еще часто встречающийся термин «аномальная» дифракция, поскольку эта поправка существует при всех энергиях и для любого типа атомов, но оказывать существенное влияние она начинает только вблизи краев поглощения [125]. Энергетическая зависимость резонансно-дисперсионной поправки представлена на Рисунке 2.10.

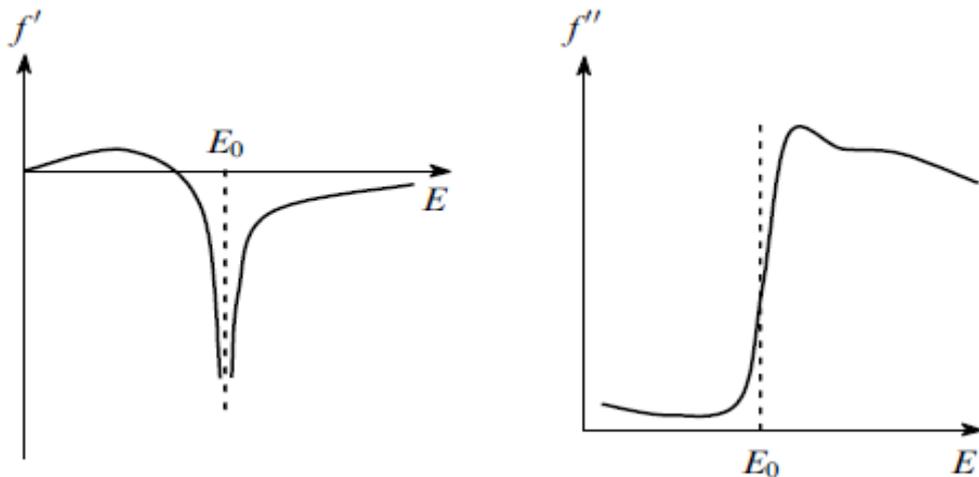


Рисунок 2.10 – Зависимость действительной f' и мнимой f'' частей резонансно-дисперсионной поправки к атомному фактору рентгеновского рассеяния от энергии излучения [126]

Подробное описание расчета резонансно-дисперсионных поправок дано в работах Кромера и Либермана [127], [128]. Однако в реальных системах необходимо также учитывать влияние локального окружения. Мнимая часть резонансно-дисперсионной поправки прямо пропорциональна атомному коэффициенту рентгеновского поглощения $\mu(E)$, так что она может быть получена из эксперимента по рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS, XANES):

$$\mu(E) = \sum_a \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{mc^2} \lambda \rho_a f_a''(E), \quad (46)$$

где ρ_a – количество атомов типа a в элементарной ячейке.

Действительная часть поправки связана с мнимой через уравнения Крамерса – Кронига [129]-[131]:

$$f'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' f''(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega', \quad f''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{f'(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'. \quad (47)$$

ω - частота падающего излучения.

Интенсивность рассеянного излучения в резонансном случае можно записать, разделив вклады от резонансно рассеивающих атомов и от всех остальных:

$$I(\vec{q}, E) \sim |F(\vec{q}, E)|^2 = \left| F_T + F_A \frac{f'_A + if''_A}{f_A^0} \right|^2, \quad (48)$$

где F_T показывает общий структурный фактор, исключая часть, следующую из учета резонансных поправок f'_A и f''_A , F_A описывает нормальный структурный фактор резонансно-рассеивающих атомов A [132].

В 1980-х годах для решения макромолекулярных структур была разработана методика аномальной дифракции на нескольких длинах волн (Multiwavelength Anomalous Diffraction - MAD), основанная на эффекте скачкообразного изменения характера рассеяния от выбранных атомов при изменении энергии падающего

излучения вокруг края поглощения соответствующих элементов для экспериментального решения фазовой проблемы в кристаллографии [133], [134].

Классическое уравнение MAD выглядит следующим образом:

$$I(\vec{q}, E) \sim |F_T|^2 + \left(f'_A{}^2 + f''_A{}^2 \right) \left| \frac{F_A}{f_A^0} \right|^2 + \frac{2F_T F_A}{f_A^0} \left[f'_A \cos(\varphi_T - \varphi_A) + f''_A \sin(\varphi_T - \varphi_A) \right], \quad (49)$$

где φ_T и φ_A – фазы комплексных структурных факторов F_T и F_A соответственно [134].

Метод MAD обладает рядом преимуществ, которые определяют его широкую применимость для решения различных задач кристаллографии, например:

- Повышения дифракционного контраста между близкими элементами в Периодической системе Д.И. Менделеева или между различными степенями окисления одного элемента.
- Анализа сложных фазовых смесей, включающих фазы близкого состава.
- Упрощения решения структуры по дифракционным данным путем локализации аномально рассеивающего атома внутри элементарной ячейки.

Как было отмечено выше, в экспериментах по резонансной дифракции необходимо учитывать влияние локального окружения. Влияние ближайших атомов приводит к появлению осцилляций на энергетической зависимости интенсивности дифракционного рефлекса за краем поглощения (Рисунок 2.11).

Анализ этой энергетической зависимости лежит в основе такого метода, как DAFS, подразделяющегося на две методики: DANES – Diffraction Anomalous Near-Edge Structure – дифракционная аномальная околосредовая структура и EDAFS – Extended Diffraction Anomalous Fine Structure – протяженная тонкая структура аномальной дифракции, аналогов рентгеноабсорбционных методов XANES и EXAFS соответственно.

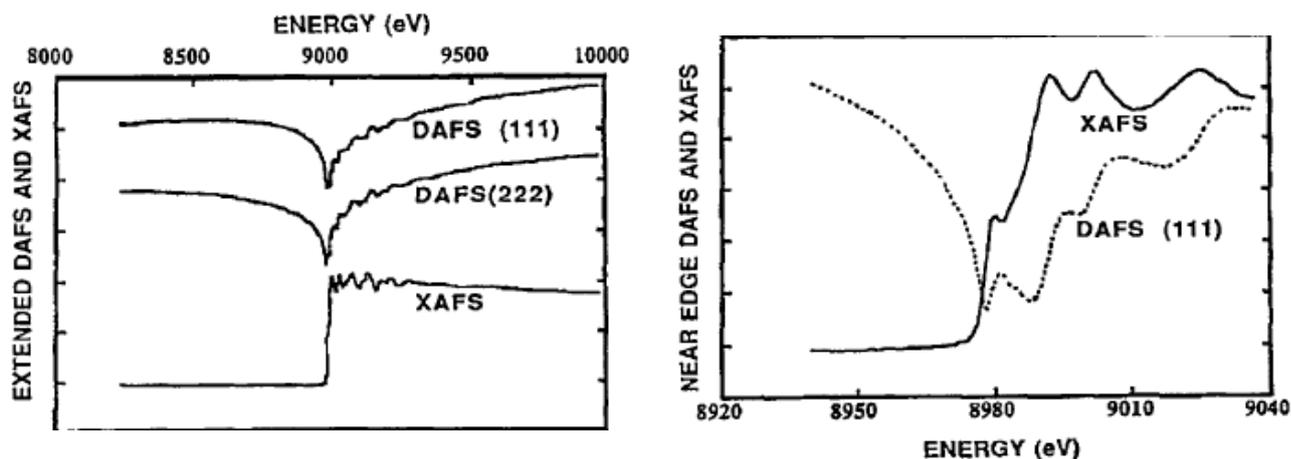


Рисунок 2.11 – Сравнение спектров DAFS и XAFS полученные на К-крае меди на медных тонких пленках, в протяженной области (слева) и околокраевой (справа), приведенное в работе [135]

Существование тонкой структуры резонансной дифракции было впервые показано еще в середине 1950-х годов [136], [137], однако свое развитие метод DAFS получил только после экспериментов Страгиера и соавт. на монокристалле меди [135]. Такой большой временной интервал можно объяснить тем, что для реализации методики необходим источник рентгеновского излучения с широким энергетическим спектром и высокой яркостью – т.е. синхротрон 2го и 3го поколений. Метод DAFS обладает рядом преимуществ перед классической спектроскопией поглощения, предоставляя возможность решения некоторых принципиально нерешаемых с помощью метода XAFS задач, в частности разделение вкладов в случае, если атомы одного типа могут занимать различные неэквивалентные кристаллографические позиции в кристаллической решетке.

В настоящей работе метод резонансной дифракции используется для усиления чувствительности дифракционной картины к образованию в материале антиузельных дефектов и для построения MAD – спектров для прецизионного анализа параметра порядка Брэгга-Уильямса. Использование стандартной порошковой дифракции в комбинации с энергетическими спектрами зависимостей дифракционной интенсивности отдельных рефлексов в резонансном режиме позволяет не только получать значения параметров атомной и микроструктуры, таких как размеры элементарной ячейки, микронапряжения, факторы Дебая-

Валлера и координаты атомов, но и с высокой точностью получать значения заселенностей атомных позиций, напрямую связанные со степенью антиузельного разупорядочения, т.е. с величиной параметра порядка. Таким образом, можно заключить, что использование подобной комбинации методов является необходимым и достаточным условием для решения поставленных в работе задач.

Глава 3. Экспериментальная установка

3.1. Станция «Структурное материаловедение»

Все экспериментальные данные были получены на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт». Источник состоит из линейного ускорителя электронов (форинжектора), малого накопительного кольца «Сибирь-1» на энергию 450 МэВ и большого накопителя «Сибирь-2», на энергию 2.5 ГэВ. Средний ток в накопительном кольце «Сибирь-2» периметром 124 м составляет 100 мА, источником синхротронного излучения служат 24 поворотных магнита с полем 1.7 Тл.

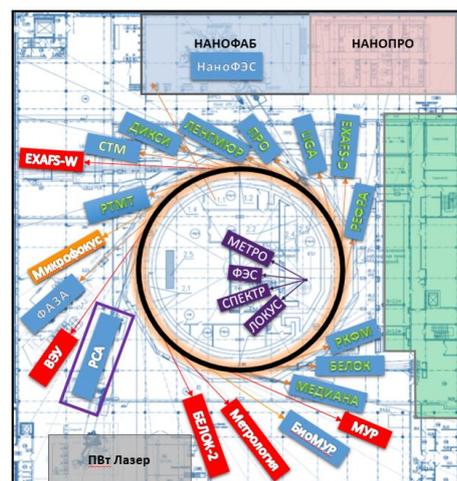
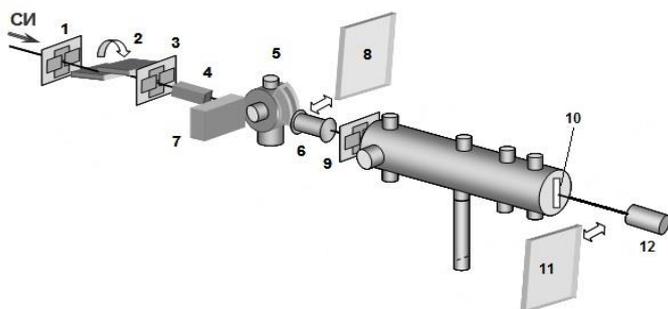


Рисунок 3.1 – Схема экспериментального зала Курчатовского источника синхротронного излучения (справа) и станции «Структурное материаловедение» (слева). 1, 3, 9 – моторизованные шторки; 2 - Si (111), (220) или (331) монохроматор «бабочка»; 4 – мониторирующая ионизационная камера; 5 – in situ ячейка; 6 – регистрирующая ионизационная камера (Xe + Ar); 7 – детектор рентгеновской флюоресценции; 8, 11 – фоточувствительные пластинки Imaging Plate; 10 – система прецизионного микропозиционирования образца; 12 – видеокамеры контроля пучка и положения образца [139]

Станция «Структурное материаловедение» (СТМ) является одной из наиболее старых и активно работающих экспериментальных установок Курчатовского

источника синхротронного излучения. Она была создана объединенным коллективом сотрудников «Института сверхпроводимости и физики твердого тела» и «Курчатовского центра синхротронных исследований и нанотехнологий» НИЦ «Курчатовский институт» в 2003-2004 годах. На станции реализованы такие взаимодополняющие синхротронные методики, как рентгеновская дифракция в нормальном и резонансном режимах, спектроскопия поглощения (EXAFS, XANES) и малоугловое рассеяние [138]. Принципиальная схема станции приведена на Рисунке 3.1.

3.2. In situ ячейка и низкотемпературные измерения

Одним из важнейших элементов экспериментальной системы на станции «Структурное материаловедение» является *in situ* ячейка, схема и изображение которой приведены на Рисунках 3.2 и 3.3. Ее основное предназначение – получение особых условий на образце во время измерения, например, его нагрев, криогенное охлаждение или напуск реакционных газов. Ячейка находится непосредственно на пучке СИ, и при отсутствии образца внутри не мешает другим экспериментам. Она представляет собой лежащий на боку цилиндр диаметром 200 мм и высотой 200 мм. Также предусмотрен фланец для ввода образца с помощью манипулятора. Измерение спектров EXAFS и XANES осуществляется с помощью газонаполняемых ионизационных камер, расположенных непосредственно перед и после выходных окон камеры, кроме того предусмотрен детектор рентгеновской флуоресценции в плоскости орбиты электронного пучка, расположенный под прямым углом к пучку СИ. Для регистрации дифракционных картин камера оборудована дугообразным выходным окном, которое позволяет измерять дифракционную картину в диапазоне углов 0-60° с помощью линейного детектора, который может быть заменен на фоточувствительную пластинку для получения двумерной дифрактограммы. В действительности дифракционная картина получится «псевдодвумерной», она будет иметь ширину, определяемую шириной выходного окна камеры.

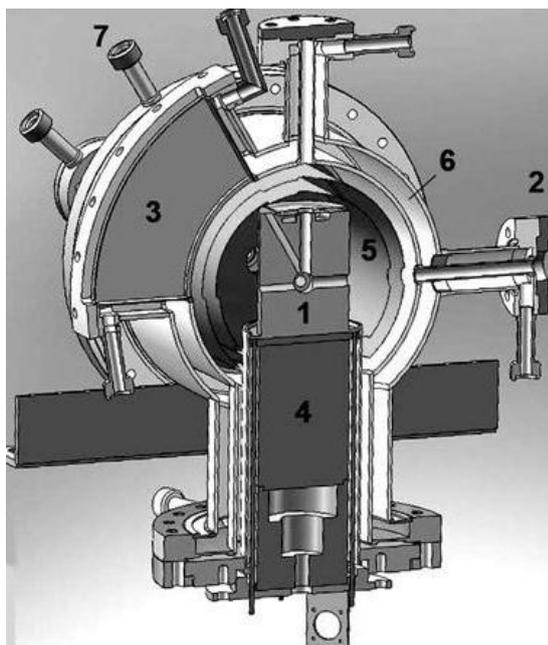


Рисунок 3.2 – Схема *in situ* ячейки в разрезе. 1 – держатель образца, 2 – входное окно, 3 – выходное окно для измерения XRD, 4 – горячее тело/низкотемпературная приставка, 5 – тепловые экраны, 6 – внешняя двойная стенка ячейки, 7 – напускной патрубков системы водяного охлаждения внешних стенок

Для нагрева образца предусмотрена система, которая позволяет изменять его температуру в пределах от комнатной до 1000°C. Для охлаждения образца используется криоприставка на базе гелиевого криокулера замкнутого цикла F-50 фирмы Sumitomo Cryogenics (Япония), позволяющая контролируемо охлаждать и термостабилизировать образец во время рентгеновских экспериментов в диапазоне температур от комнатной до 4.5 К (Рисунок 3.4).

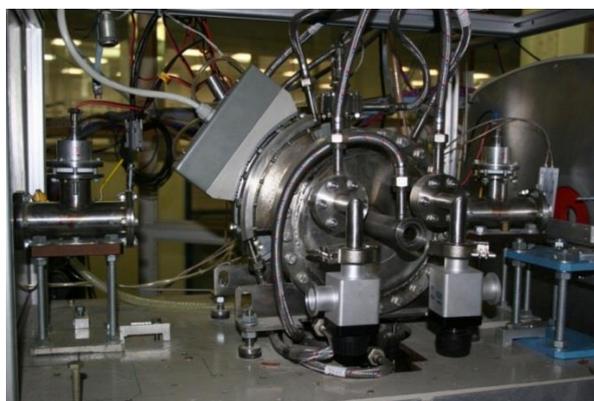


Рисунок 3.3 – Измерительный комплекс *in situ* ячейки

Для термостабилизации в области низких температур используются два нагревателя и температурный контроллер, первый нагреватель, который в качестве составной части включает в себя термоконтроллер позволяет повышать температуру до 45-50 К, для дальнейшего повышения температуры необходимо подключать второй, более мощный, нагреватель. Для работы криокулера необходимо постоянное водяное охлаждение, для реализации которого используется устройство оборотного водоснабжения серии ВТХО фирмы «Вактех-Холод».



Рисунок 3.4 – Низкотемпературная приставка и криокулер на станции «Структурное материаловедение»

3.3. Схема эксперимента и методика измерений

Измерения методом порошковой дифракции проводились в геометрии Дебая – Шеррера на просвет, синхротронное излучение, попадая на образец, рассеивается под различными углами и попадает на двумерный позиционно — чувствительный детектор. Схема эксперимента показана на Рисунке 3.5.

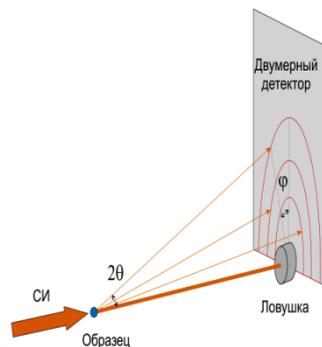


Рисунок 3.5 – Схема эксперимента и система позиционирования образца

В настоящей работе использовались детекторы двух типов. Это фотографические пластины Fujifilm Imaging Plate (IP) с цифровым считывателем Fujifilm BAS-5000 и CCD-детектор Rayonix SX-165 с охлаждаемой ПЗС-матрицей. Фоточувствительные пластины имеют большую площадь детектирования и лучшее пространственное разрешение (шаг считывания до 50 мкм, в то время как размер пикселя CCD-детектора 79 мкм), однако в связи с необходимостью постоянной смены пластин, их проявления и очистки сильно возрастает время эксперимента.

Фиксированная позиция
образца

Непрерывное сканирование в
ограниченном наборе точек ~30

Сканирование в процессе
перехода внутри набора
случайных координат

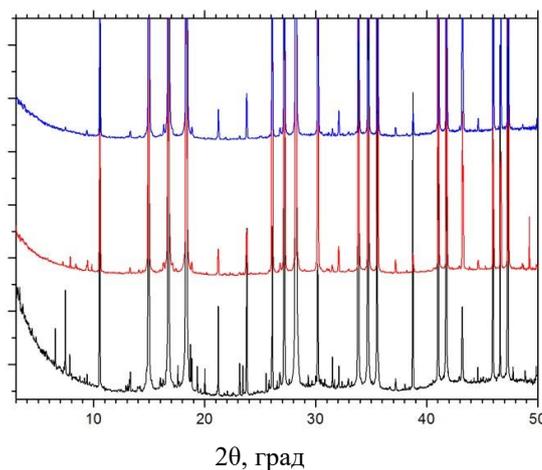
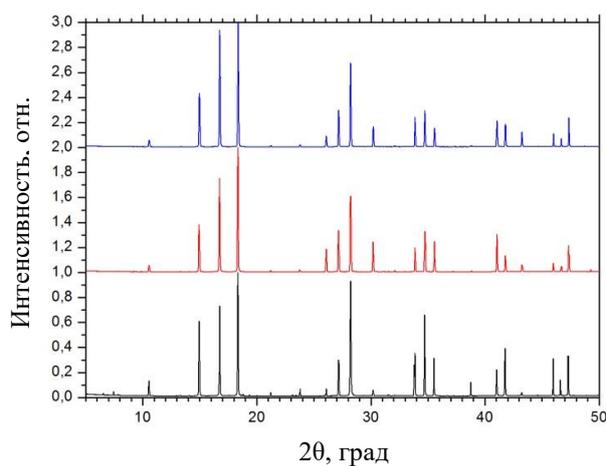
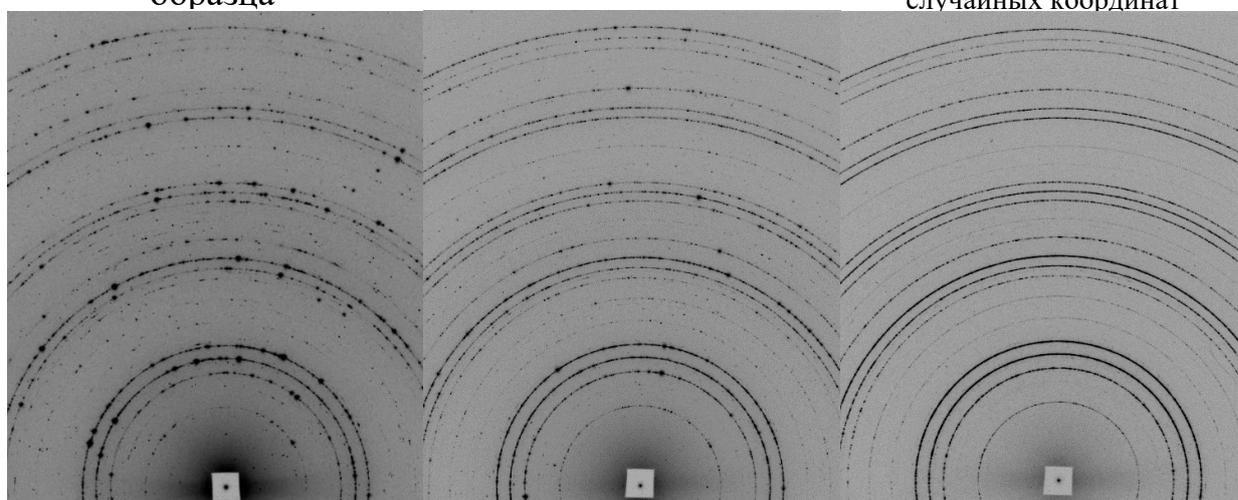


Рисунок 3.6 – Сравнение дифракционных картин Nb_3Sn . Верхний ряд — двумерные дифракционные картины, нижний ряд — одномерные дифракционные картины

Поскольку размер кристаллического зерна в исследованных образцах превышал 5 мкм, а размеры рентгеновского пучка составляли 200·200 мкм, при измерении в стандартном режиме без сканирования пучком по образцу, рассеяние происходило на небольшом количестве кристаллитов, что приводило к появлению на дифрактограмме ярких монокристалльных пятен, это существенно искажало значения интенсивностей на проинтегрированных дифрактограммах. Более того, на дифракционных картинах появлялись дополнительные рефлексы, предположительно за счет эффектов многократного рассеяния.

Соответственно, возникла необходимость сканирования пучком максимально возможной площади образца, для чего автором был разработан и введен в эксплуатацию специальный держатель для прецизионного позиционирования образца на основе трех шаговых двигателей фирмы Standa, который позволял перемещать образец в плоскости, параллельной детектору, и вращать вокруг перпендикулярной пучку оси (Рисунки 3.7, 3.8).

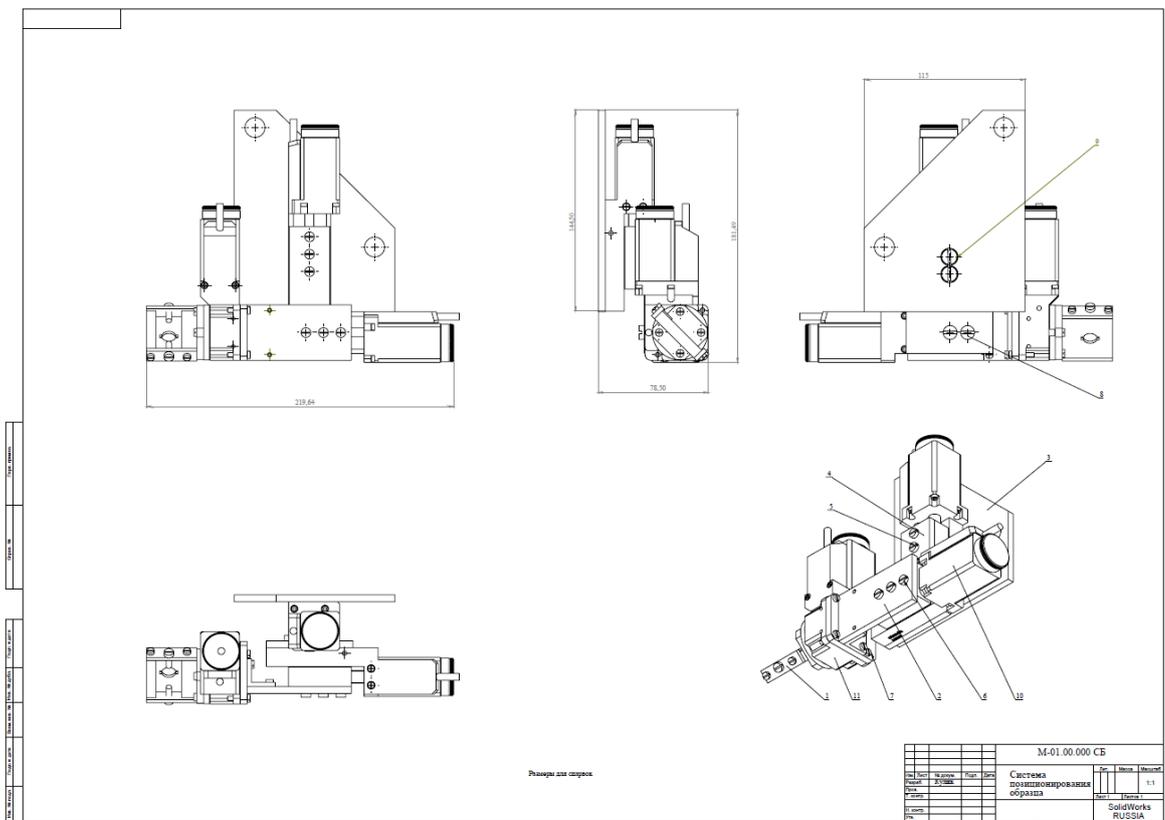


Рисунок 3.7 – Сборочный чертеж системы прецизионного позиционирования образца на основе трех шаговых двигателей

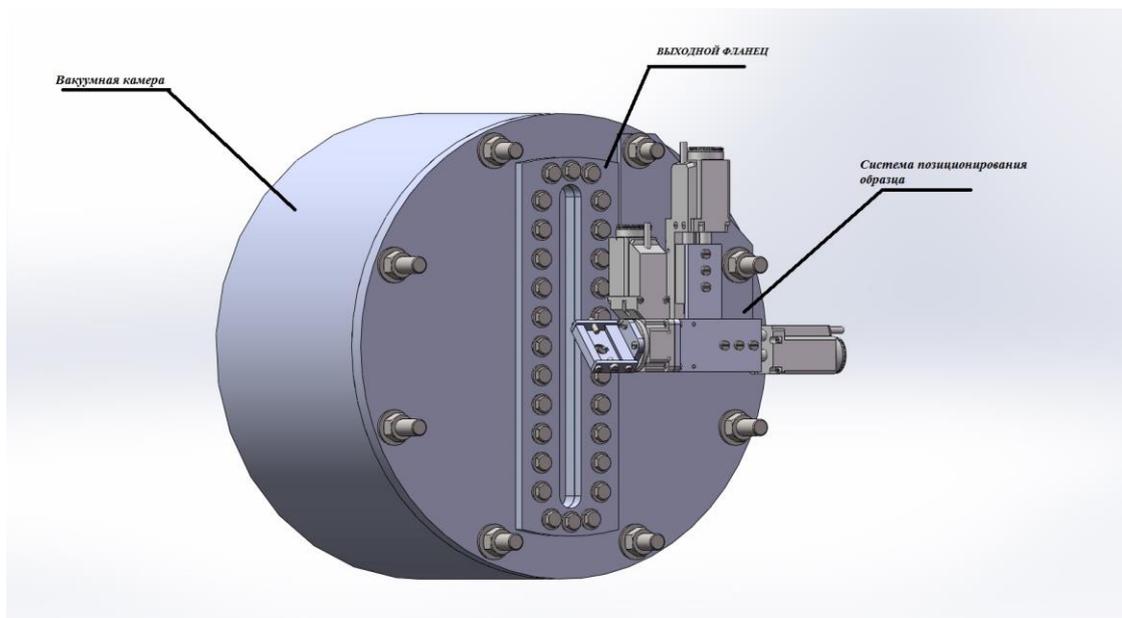


Рисунок 3.8 – 3D модель установленной системы позиционирования образца

Было опробовано несколько режимов сканирования положения образца в пучке, и наилучшие результаты были получены для режима генерации последовательности случайных координат. С помощью специально написанного управляющего ПО генерировалась последовательность координат, ограниченная реальными размерами образца, и сканирование осуществлялось в процессе непрерывного перехода от одной случайной точки до другой (при времени измерения 15-20 минут получалась последовательность из 600-700 различных точек). Такая процедура измерения серьезно повысила качество дифракционных картин (Рисунок 3.6), обеспечив условия статистически достаточного усреднения по ориентациям кристаллитов и подавив эффекты динамической дифракции на крупных монокристалльных зернах.

Полученные двумерные дифракционные картины в дальнейшем интегрировались по радиусу (с усреднением по азимутальному направлению) и приводились к стандартному виду зависимости интенсивности от угла рассеяния (или от переданного импульса) с помощью программ Fit2D [140] и Dionis. Введение необходимых поправок в угловую шкалу и интенсивность дифракционных пиков проводилось, как автоматически в программе Dionis, так и с помощью программ SyberiaXRD, PolyCorr и DiffMerge. Для анализа качества получаемых

дифракционных картин и равномерности азимутального распределения интенсивности по дифракционному кольцу использовалась программа DiffScan.

Перед проведением каждой серии измерений для корректировки параметров эксперимента (точного значения длины волны, расстояния образец – детектор, углы наклона детектора и т.д.) и определения инструментального уширения дифракционных линий производилось съёмка стандарта - поликристаллического Si (NIST SRM 640c). Вычитание фона проводилось либо вручную в программе Fityk с помощью задания ок. 20 точек на фоновой кривой для провидения через них полинома, либо автоматически в программе DiAna. В качестве примера на Рисунке 3.9 показана обработка дифрактограммы одного из образцов Nb₃Sn.

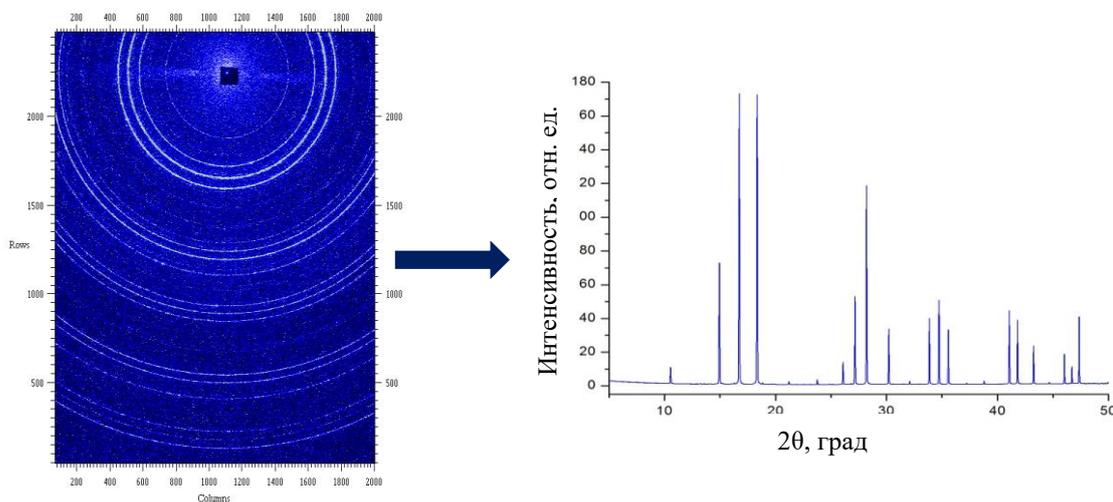


Рисунок 3.9 – Преобразование двумерной дифракционной картины, получаемой на детекторе, в одномерную

Дальнейшая обработка и получение кристаллографических и микроструктурных параметров проводилась в программе Jana2006 по методу Ритвельда, а также с помощью программ DiAna и LattCalc, которые позволяют с высокой точностью рассчитывать параметры элементарной ячейки (в том числе для примесных фаз), а также получать значения размеров кристаллитов и микронапряжений с использованием формул Селякова-Шеррера и Стокса-Вильсона. Расчет резонансных поправок и построение теоретических MAD спектров осуществлялось с помощью программ tkatoms и Nephastus из пакета IFEFFIT [141] с использованием таблиц аномально-дисперсионных поправок

Бертон Хенке [142]. Методика обработки MAD спектров и расчета прецизионных значений параметра порядка Брэгга-Уилльямса подробно описана в главе 5. Аппроксимация зависимостей, построение графиков, а также визуализация двумерных и одномерных дифракционных картин проводились в программах OriginPro 8 [143], DiVis и DiVis 2.0.

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

4.1 Исследуемые образцы

В работе исследовались образцы, синтезированные и предоставленные нам для исследования 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 в несколько этапов. На первом этапе исследовались 6 образцов, представлявших собой поликристаллические пластинки различной толщины и размером 4·4 мм, а также два порошковых образца. Описание образцов представлено в Таблице 4.1. Облучению протонами с энергией 35 МэВ и флюенсом $1 \cdot 10^{17}$ п/см² подвергался разделенный на 4 части образец 1.2.

Таблица 4.1 – Описание образцов первой серии

Индекс образца	Описание	Толщина	Флюенс облучения
1.1	Пластинка	310	-
1.2	Пластинка	220	$1 \cdot 10^{17}$ п/см ²
1.3	Пластинка	240	-
1.4	Пластинка	450	-
1.5	Порошок	-	-
1.6	Порошок	-	-

На втором этапе проводилось облучение нескольких серий пластин образцов с размерами $3 \cdot 3$ 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/см² (образцы 2.1-2.5). Для проведения облучения было сконструировано специальное устройство-мишень, предназначенное для облучения небольших сверхпроводящих образцов протонами с энергией от 10 до 35 МэВ и максимальным флюенсом в $1 \cdot 10^{18}$ п/см². Облучение образцов проводилось в потоке воды, при этом основным требованием к процессу было то, что средняя температура образца не превышала 100 °С, а однородность облучаемой площади была лучше +/- 10%. Температура облучаемого образца достигалась в результате установления равновесия между нагревом под воздействием протонного пучка и охлаждением через подложку за счет теплопроводности и конвекции среды, окружающей образец. Время облучения определялось по соотношению между необходимым флюенсом, током протонного пучка, температурой и количеством одновременно облучаемых образцов.

На Рисунке 4.1 представлено схематическое изображение мишенного устройства и держателя образца. Образцы находились в окне 1 см², задаваемом графитовой диафрагмой, падающий пучок протонов на входе имел гауссову форму размером примерно 10 мм на половинной высоте. Концевые дипольные магниты обеспечивали равномерность зоны облучения за счет x-y сканирования. В эту зону равномерно подавался заряд протонов до 0.5 Кл (для флюенса 10^{18} п/см²). При токе протонного пучка 20 мкА время набора дозы 10^{18} п/см² составило примерно 7 часов. Измерение заряда проводилось цифровыми интеграторами тока протонного пучка с низким входным сопротивлением. Влияние вторичной эмиссии с окна мишени на точность измерения заряда было подавлено конструктивным оформлением промежутка диафрагма-мишень в виде цилиндра Фарадея.

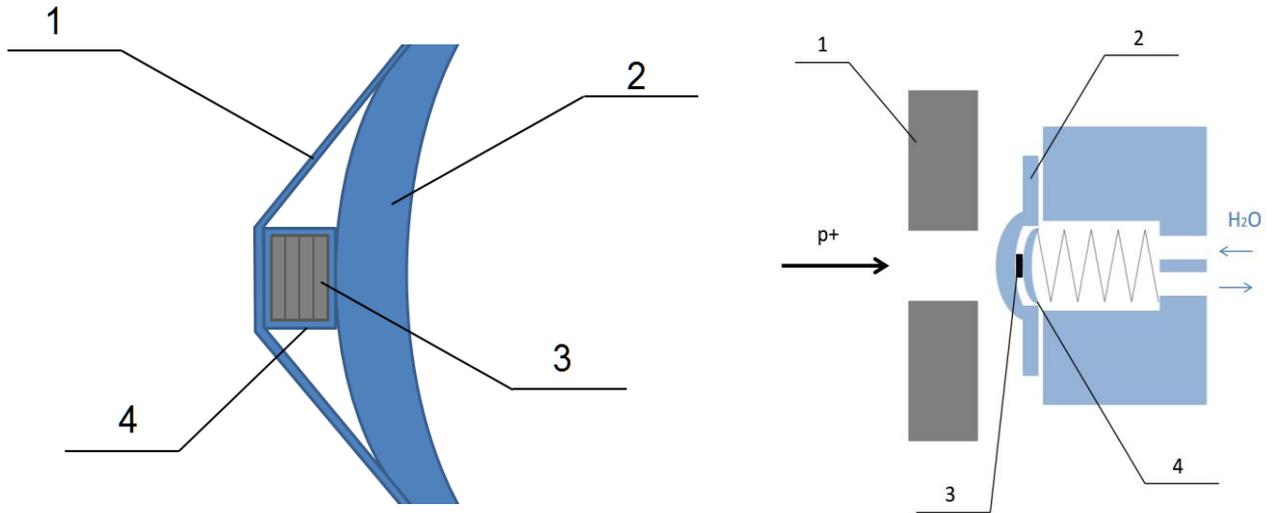


Рисунок 4.1 – Слева: схематическое изображение держателя образца. 1 – фиксирующая Al фольга, 2 – держатель образца, 3 – пластины Nb_3Sn , 4 – оберточная Al фольга. Справа: схематическое изображение мишенного устройства. 1 – графитовая диафрагма, 2 – входная алюминиевая фольга, 3 – образцы Nb_3Sn , 4 – держатель образцов

Образцы пластин плотно упакованы в алюминиевую фольгу, а дополнительная фольга прикреплена к держателю (толстая алюминиевая фольга с отверстиями). Держатель прикреплен к пружине, которая прижимает образец, установленный к окну облучения. Т.к. 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 непосредственно в потоке охлаждающей дистиллированной воды, подаваемой со скоростью 5-6 л/мин. Вода поступала в держатель вдоль оси мишенного устройства. Система охлаждения дистиллированной водой с давлением не более 1.5 атмосфер оснащена системой фильтров и блоков. Контур водяного охлаждения был изолирован от вакуума циклотрона алюминиевой фольгой толщиной 100 мкм для предотвращения образования нуклидов ^{13}N в результате облучения протонами.

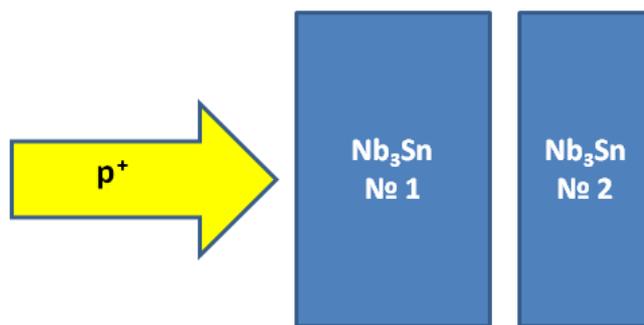


Рисунок 4.2 – Схема парного облучения пластинок Nb₃Sn для исследования влияния пика радиационных повреждений на структурные изменения образцов.

Таблица 4.2 – Облучение протонами сверхпроводящих пластинок Nb₃Sn на втором этапе работы

№ облучения	Индекс образцов	Флюенс протонов, п/см ²	Энергия протонов, МэВ	Пластинка #1, толщина в мкм	Пластинка #2, толщина в мкм
1	2.1	$5 \cdot 10^{16}$	11.85	180	120
2	2.2	10^{17}	12.16	180	140
3	2.3	$3 \cdot 10^{17}$	12.18	200	180
4	2.4	$5 \cdot 10^{17}$	11.99	170	140
5	2.5	10^{18}	12.78	200	180

Для исследования неравномерности создаваемого облучением профиля радиационных повреждений, при каждом заданном флюенсе одновременно облучалась пара образцов, причем их толщины и точное значение энергии облучения были выбраны таким образом, чтобы получить пик радиационных дефектов (т.н. брэгговский пик) внутри второго более тонкого образца (Рисунок 4.2). Это достигалось за счет того, что согласно проведенным расчетам потеря энергии в Nb_3Sn , длина пробега для протонов с энергией порядка 12.4 МэВ превышает значение 300 мкм, поэтому можно было ожидать, что протоны практически полностью пробивают первую (более толстую) пластину и могут остановиться внутри второй, образовав пик повреждений. Данные обо всех проведенных облучениях представлены в Таблице 4.2.

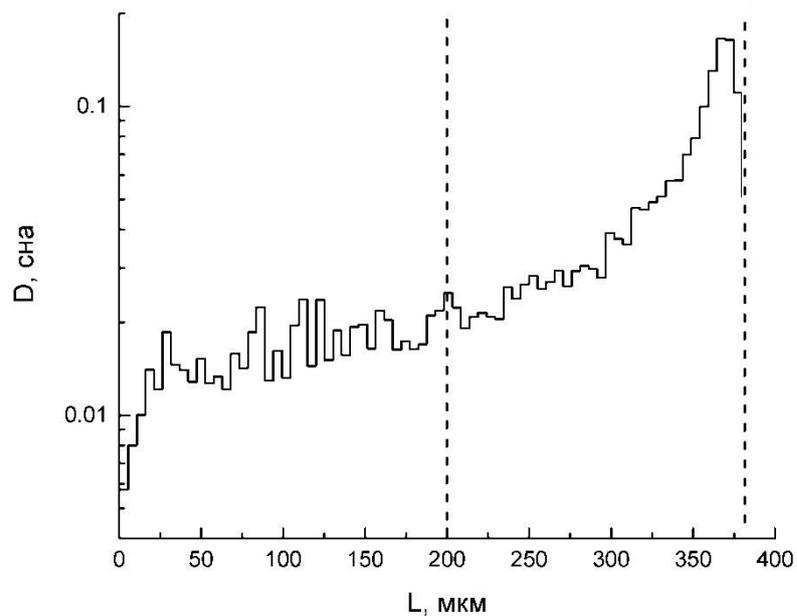


Рисунок 4.3 – Расчетный профиль повреждений в пластинках Nb_3Sn при дозе протонов $1 \cdot 10^{18}$ п/см² и энергии протонов 12.78 МэВ (пара образцов 2.5). Пунктирными линиями показаны границы пластинок, облучавшихся в паре

Моделирование профиля радиационных повреждений, а также пересчет значений протонного флюенса в смещения на атом (*сна*, по англ. displacement per atom - dpa) проводилось сотрудниками группы А.И. Рязанова в программе SRIM [144], на Рисунке 4.3 представлен пример такого моделирования для пары

пластинок облученных до дозы 10^{18} п/см² (образцы 2.5). Видно, что число точечных радиационных дефектов в смещениях на атом во второй пластинке на порядок больше в образце #2, чем в образце #1.

После протонного облучения образцы «остывали» в радиационно-защищенном помещении в течение 5-7 суток для снижения уровня наведенной радиоактивности до приемлемого для работы.

Изучение структурных искажений в облученных образцах сводилось к следующим задачам:

- Изучение радиационного распухания образцов, т.е. увеличения объема элементарной ячейки кристалла при взаимодействии с потоками быстрых частиц, которое происходит за счет накопления в образце точечных радиационных дефектов.
- Анализ поведения примесных фаз, в частности, несверхпроводящей фазы оксида ниобия
- Идентификация брэгговского пика *сна* – резкого роста числа дефектов внутри образца #2
- Определение степени антиузельного разупорядочения – параметра порядка Брэгга – Уилльямса
- Изучение низкотемпературного поведения облученных и необлученных образцов

4.2 Результаты облучения образцов Nb₃Sn протонами с энергией 35 МэВ

На первом этапе облучений исследовались поликристаллические образцы из Nb₃Sn, 4 из которых были пластинами различной толщины и два порошка. Полнопрофильный анализ показал, что все образцы содержат три кристаллические фазы. В дополнение к преобладающей фазе станнида ниобия присутствуют также NbO (Pm $\bar{3}$ m, $a \sim 4.21$ Å) и металлический Nb (Im $\bar{3}$ m, $a \sim 3.31$ Å) – Рисунок 4.4. Образцы можно разбить на две категории: стехиометрические, с точным

соотношением компонентов, и нестехиометрические (22% ат. Sn). Идея синтеза последних заключалась в том, чтобы попробовать заменить часть атомов олова в решетке на атомы ниобия, для улучшения электрофизических характеристик. Однако получилось не совсем так, как задумывалось синтетиками: избыток ниобия выделился в отдельную фазу, что отчетливо видно на дифрактограммах, где для нестехиометрического образца рефлекссы ниобия существенно более интенсивны, чем для стехиометрических (Рисунок 4.5), объемная доля фазы ниобия составила 2.8%, что примерно в 6 раз выше, чем в номинально стехиометрических образцах.

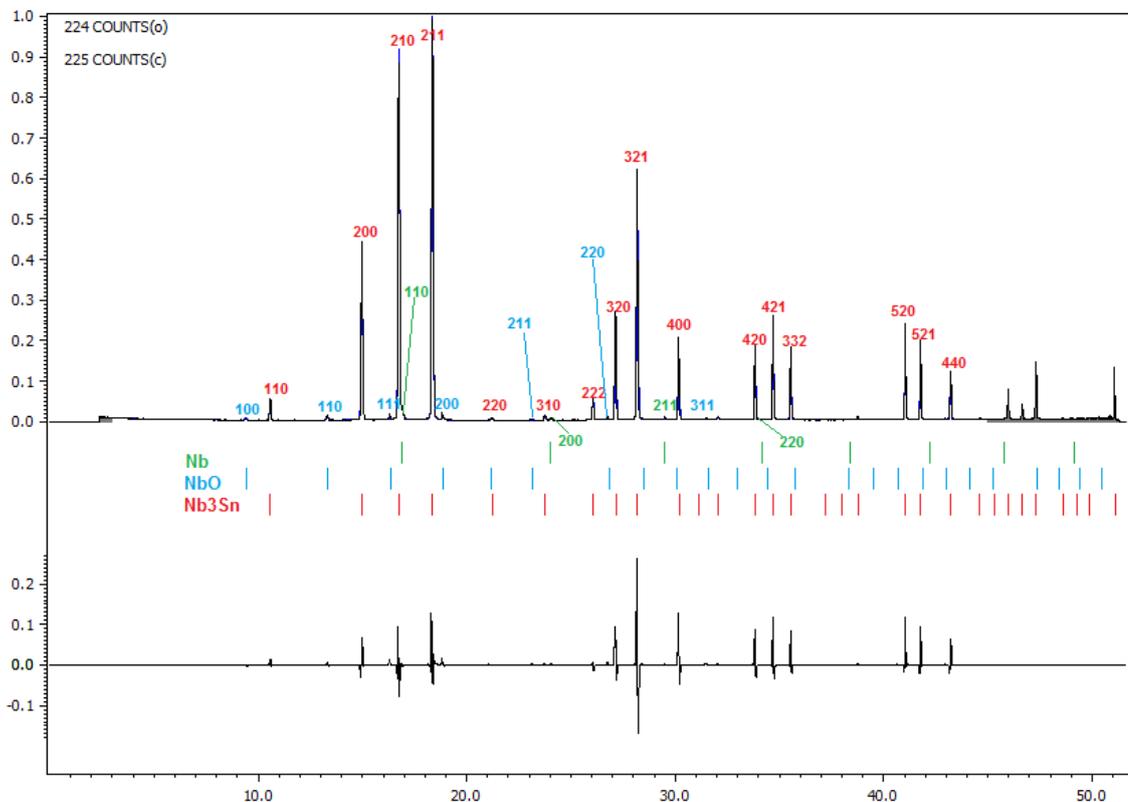


Рисунок 4.4 – Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы с указанием фаз и индексов рефлекссов для одного из необлученных образцов

Значение параметра решетки для исследованных пластин меняется незначительно, в пределах 5.293 – 5.295 ангстрем, содержание примесной фазы оксида ниобия от образца к образцу не меняется и составляет 0.3%.

Как упоминалось выше, первая часть образцов облучалась быстрыми протонами с энергией 35 МэВ до накопленной дозы 10^{17} п/см². Индексы 4х

образцов, полученных из облученной пластинки 1.2 – 1.2а, 1.2б, 1.2в, 1.2г. В ходе облучения в результате захвата протонов атомами исследуемого материала в образцах генерируются короткоживущие изотопы, так что облученные образцы демонстрировали умеренную γ -активность (10-30 мкЗв/ч). Чтобы с ними можно было работать без использования специального оборудования и мер радиационной безопасности, образцы были выдержаны в течение нескольких дней.

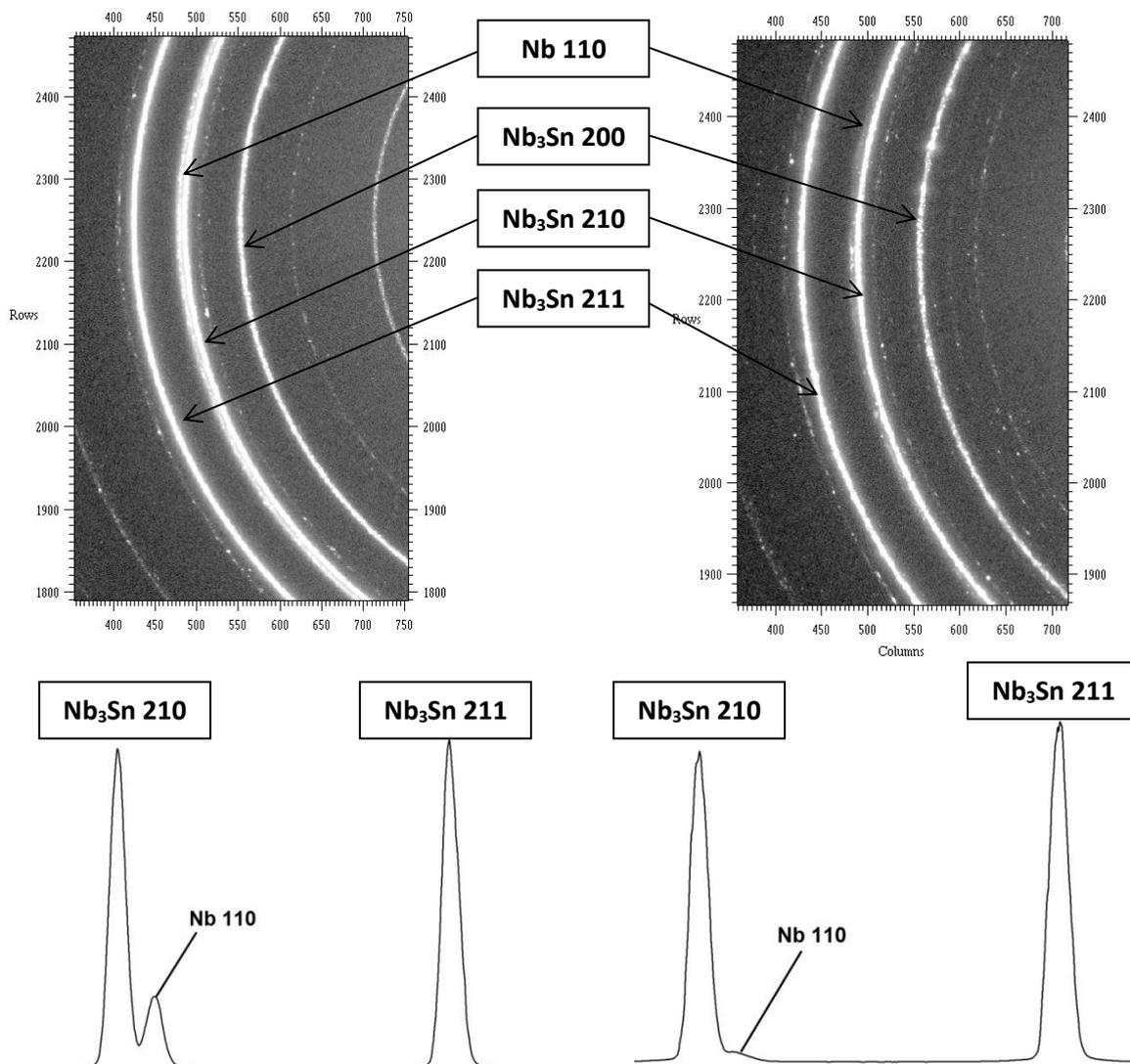


Рисунок 4.5 – Рефлекс ниобия 110 на проинтегрированной одномерной (снизу) и исходной двумерной (сверху) дифрактограммах для нестехиометрического образца 1.6 (левый ряд) и стехиометрического образца 1.5 (правый ряд)

В результате анализа порошкограмм облученных образцов выявлено появление некоторых структурных искажений, в частности, радиационного распухания. 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 [145]. 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.

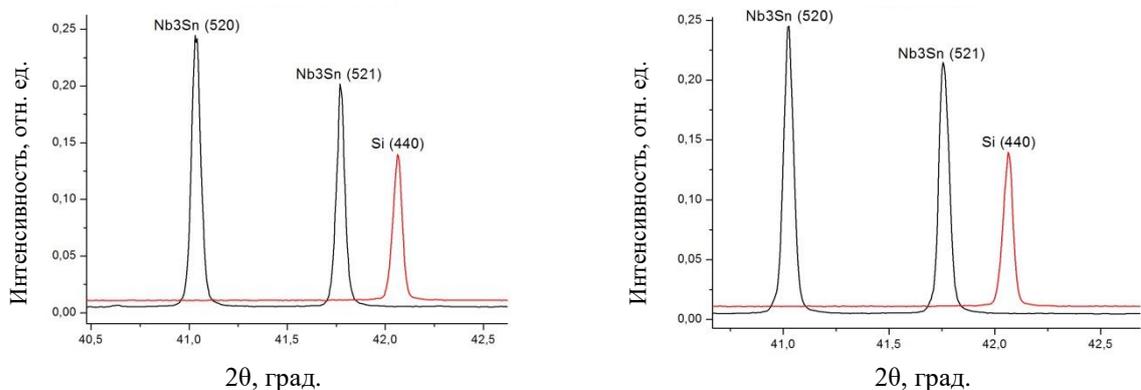


Рисунок 4.6. Сравнение профилей дифракционных пиков для образца Nb_3Sn до (слева) и после (справа) облучения и кристаллического репера Si

В целом, ширины рефлексов на дифрактограммах образцов и до, и после облучения получились очень небольшие. На Рисунке 4.6 представлено сопоставление профилей дальних рефлексов для Nb_3Sn и кристаллического репера, использованного для определения аппаратной функции с нулевым физическим уширением (поликристаллический кремний, сертифицированный образец NIST SRM 640c). Видно, что значительного уширения нет, наблюдаемые ширины близки к функции разрешения дифрактометра, что затрудняет точное определение некоторых параметров, в частности размеров ОКР.

Также анализ показал увеличение объемной доли примесных фаз в облученных образцах: доля фазы металлического ниобия увеличилась практически в 4 раза. Однако особенно интересным кажется факт увеличения доли несверхпроводящего оксида ниобия. Средние параметры этой фазы до и после облучения представлены в Таблице 4.3. Этот результат представляется важным ввиду того, что увеличение доли несверхпроводящих примесных фаз под облучением ранее не обнаруживалось. В дальнейшем будет показано, что данный эффект проявляется и при облучениях образцов Nb_3Sn протонами с энергией 12 МэВ, но только для небольших доз.

Таблица 4.3 – Параметры примесной фазы NbO до и после облучения

	Объемная доля фазы, %	a, Å	Размер зёрен, нм	Плотность	Количество кристаллитов в $1 \text{ см}^3 (\cdot 10^{12})$
Исходный	2.57	4.2082	43.4	7.280	75.1
Облученный	3.94	4.2123	41.2	7.258	134.5

4.3 Результаты облучения образцов Nb_3Sn протонами с энергией 12 МэВ

Как уже упоминалось, для проведения второй серии облучений были выбраны 5 пар образцов со специально подобранными толщинами (Таблица 4.2). Все образцы были исследованы до облучения протонами и после. Репрезентативная выборка необлученных образцов показала, что между ними наблюдаются лишь незначительные различия в смысле значений кристаллографических параметров. Положения пиков, их ширины и относительные интенсивности весьма близки друг

к другу по всей серии, тем не менее, есть некоторые вариации от одного образца к другому. В частности, для некоторых образцов наиболее интенсивным является пик (210), тогда как для других образцов наиболее интенсивным является пик (211). Скорее всего, это связано с небольшими эффектами преимущественной ориентации кристаллитов (текстурными эффектами).

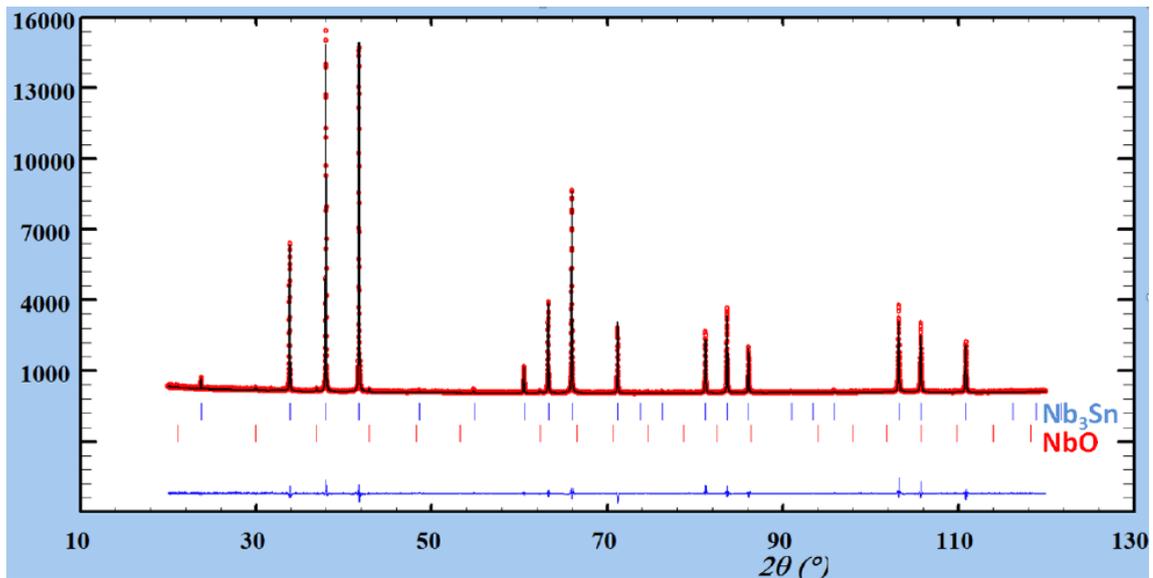


Рисунок 4.7 – Пример уточнения по методу Ритвельда дифракционной картины необлученного образца. Пики Nb_3Sn показаны синими штрихами, пики NbO - красными

В соответствии с Ритвельдовским анализом параметр решетки Nb_3Sn находится в диапазоне 5.2825-5.2908 Å. Уширения в связи с малыми размерами кристаллитов не наблюдается, пики показывают лишь незначительное физическое уширение по отношению к инструментальной функции, обусловленное исключительно микронапряжениями, среднее значение которых рассчитывалось по формуле Стокса – Вильсона [96].

Все образцы содержат небольшое количество примесной фазы NbO . Это единственная фазовая примесь, которую удалось надежно идентифицировать. Некоторые порошкограммы обнаруживают присутствие очень слабых дополнительных пиков, которые, скорее всего, связаны с неполным подавлением эффектов многократной дифракции. Содержание NbO в образцах оценивалось с

помощью стандартного уточнения по методу Ритвельда и составило в среднем 0.8% (Рисунок 4.7).

4.3.1 Радиационное распухание и анализ микронапряжений

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

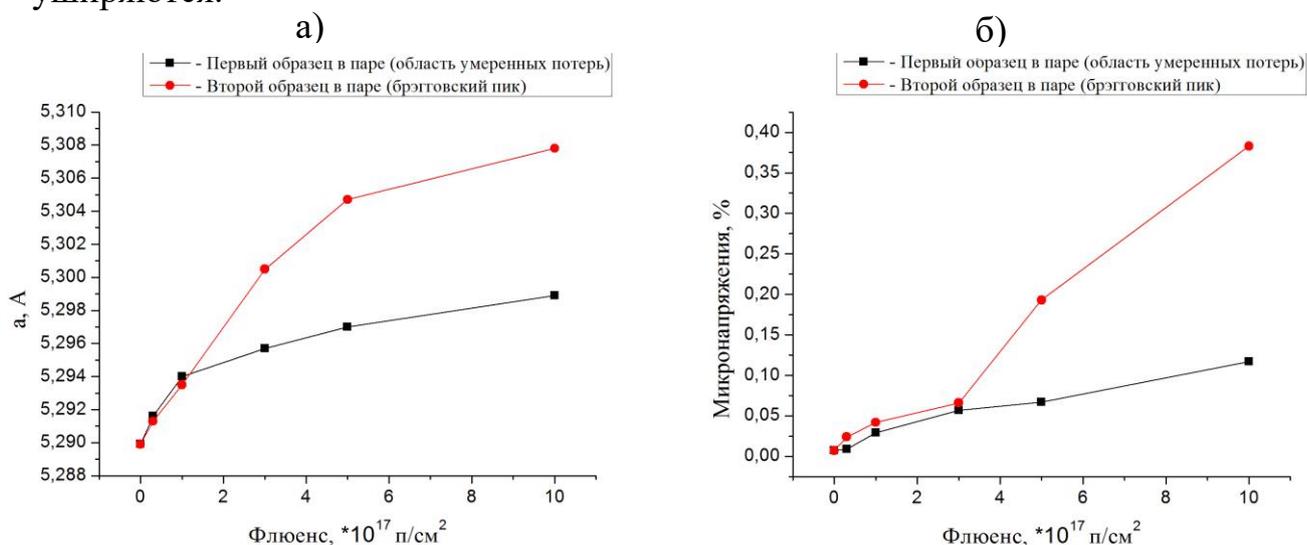


Рисунок 4.8 – Зависимость параметра решетки кубической структуры Nb₃Sn (а) и микронапряжений в образцах (б) от использованного флюенса протонов при облучении. Красная кривая – вторые образцы в каждой паре с пиком повреждений, черная – первые образцы в паре с областью умеренных потерь

Согласно полнопрофильному уточнению, параметры решетки фазы Nb₃Sn в облученных образцах лежат в диапазоне 5.291-5.308 Å (Таблица 4.4), что систематически больше, чем для исходных образцов. Существует также явная тенденция к радиационному распуханию (Рисунок 4.8 (а)), связанному с увеличением концентрации накопленных точечных радиационных дефектов в образцах с увеличением дозы. Подробный анализ возникающих дефектов будет дан в следующей главе. На Рисунке 4.9 (а) показано сравнение зависимости изменения параметра решетки Nb₃Sn Δa от флюенса частиц для случаев облучения протонами,

полученное в настоящей работе, в сравнении с результатами нейтронного облучения по данным работы [51].

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* видно, что все зависимости для случаев протонного и нейтронного облучений очень схожи, это подтверждает важность *сна* как универсального параметра для изучения радиационных эффектов в Nb₃Sn.

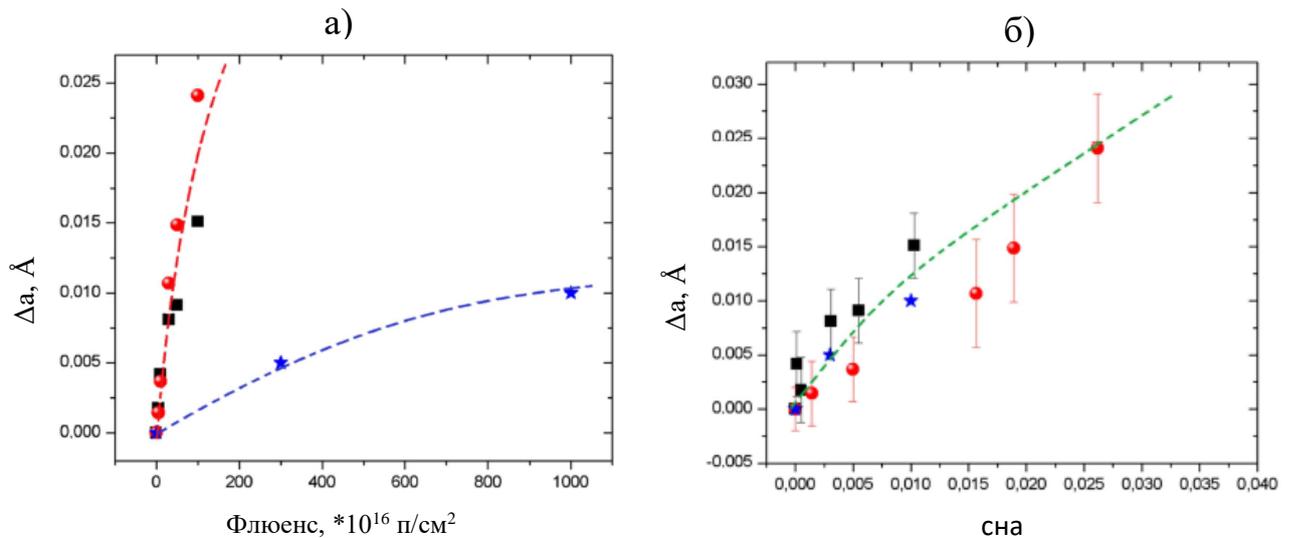


Рисунок 4.9 – Зависимость изменения параметра порядка от флюенса частиц (а) и от значений *сна* (б). Красные круги – вторые образцы в каждой паре с пиком повреждений, черные квадраты – первые образцы в паре, синие звезды – зависимость для случая облучение быстрыми нейтронами, полученная в работе [51]

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*, о чем подробнее будет сказано ниже. Тем не менее, такое увеличение ошибки не влияет на анализ общего поведения параметра решетки в зависимости от *сна* и накопленной дозы.

Как следует из приведенной на Рисунке 4.9 (б) зависимости параметра

решетки Nb_3Sn от сна , полученные в настоящей работе результаты для протонного облучения и литературные данные для облучения нейтронами из работы [51], ложатся практически на одну кривую до значений $\text{сна} \approx 0.03$, что отвечает характерной радиационной нагрузке, рассчитанной для HE-LHC.

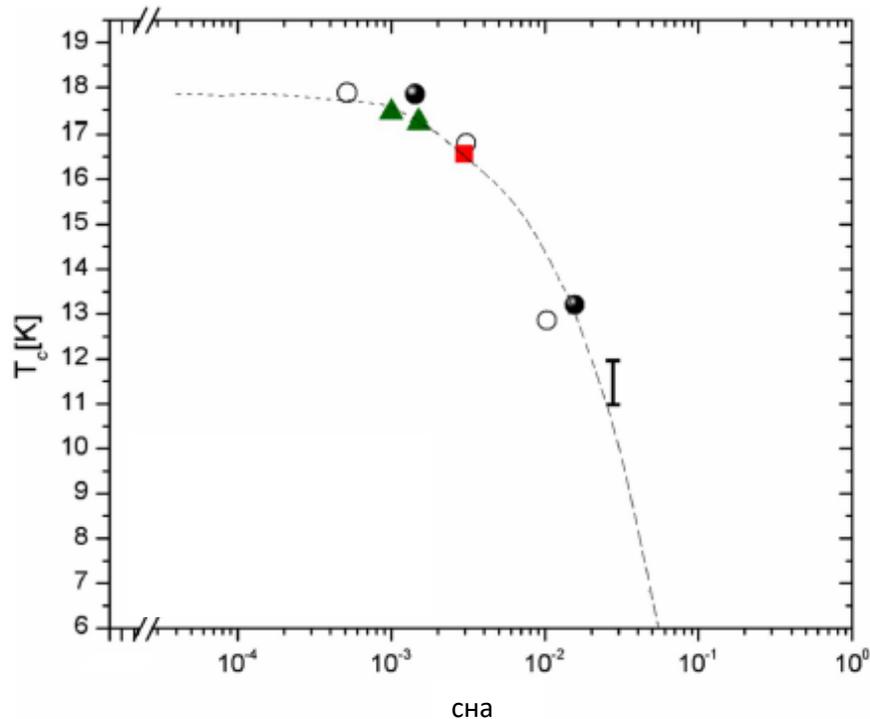


Рисунок 4.10 – Изменение критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние с ростом сна для образцов, облученных протонами с энергией 11.9 – 12.7 МэВ, представленных в настоящей работе; белыми кругами отмечены точки, соответствующие первым образцам в каждой паре, с областью умеренных потерь, черными кругами – вторые образцы в парах с брэгговским пиком сна . Также приведены результаты, полученные швейцарскими коллегами в работе [146] для случая протонного облучения проводов Nb_3Sn (зеленые треугольники) и результаты для случаев нейтронного облучения, полученные в работах Эйстерера [147] (красные квадраты) и Свидлера [51] (пунктирная линия). Хорошо видно, что все представленные результаты ложатся на одну кривую, что делает сна универсальным параметром для характеристики изменения критической температуры при облучении быстрыми частицами

Аналогия между зависимостью параметра a от сна и полученным

уменьшением критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c (Рисунок 4.10) с ростом sna в результате протонного облучения отражает тот факт, что обоими изменениями управляет один и тот же механизм: образование точечных радиационных дефектов, характеризующихся изменением параметра порядка S .

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 4.8 (б)). Уширения в связи с конечностью размеров кристаллитов по-прежнему отсутствуют.

Таблица 4.4 – Значения параметров решетки и микронапряжений в образцах Nb_3Sn для различных накопленных доз

Образец	Флюенс, п/см ²	a , Å	Микронапряжения, %
исходный	0	5.2899(4)	0.007
2.1#1	$5 \cdot 10^{16}$	5.2916(3)	0.009
2.1#2	$5 \cdot 10^{16}$	5.2913(4)	0.024
2.2#1	10^{17}	5.2940(4)	0.029
2.2#2	10^{17}	5.2935(3)	0.042
2.3#1	$3 \cdot 10^{17}$	5.2957(3)	0.057
2.3#2	$3 \cdot 10^{17}$	5.3005(6)	0.066
2.4#1	$5 \cdot 10^{17}$	5.2970(2)	0.067
2.4#2	$5 \cdot 10^{17}$	5.3047(6)	0.193
2.5#1	10^{18}	5.2989(3)	0.117
2.5#2	10^{18}	5.3078(7)	0.383

Полученные структурные параметры перечислены в Таблице 4.4. Видно, что при увеличении дозы облучения микронапряжения постепенно увеличиваются. Кроме того, образцы #2, с пиком повреждения, обычно характеризуются значительно более сильными микронапряжениями. Это особенно заметно при больших дозах.

4.3.2 Анализ поведения несверхпроводящих примесных фаз под облучением

Отдельное внимание было уделено исследованию поведения примесной фазы NbO , обнаруженной в исходных образцах, в зависимости от набранной эффективной дозы. На первом этапе был показан полутора кратный 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.

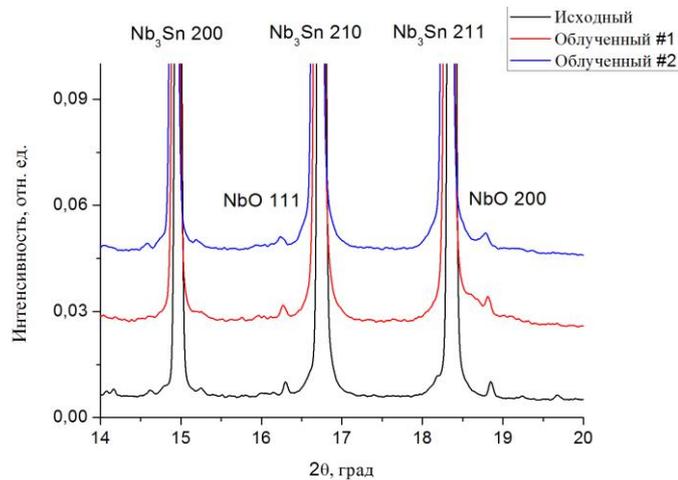


Рисунок 4.11 – Основные рефлексы NbO (111) и (200) на фоне пиков Nb₃Sn для накопленной дозы 10^{18} п/см² (образцы 2.5), черная кривая – исходный образец, красная – первый образец в паре с областью умеренных потерь, синяя – второй образец в паре с брэгговским пиком

На Рисунке 4.11 показана относительная интенсивность основных дифракционных рефлексов NbO на фоне пиков Nb₃Sn для накопленной дозы 10^{18} п/см² (образцы 2.5). В результате анализа по методу Ритвельда был показан рост доли NbO при малых флюенсах и последующее ее снижение при более высоких (Рисунок 4.12 (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 4.12 (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/см² (Рисунок 4.12 (в)).

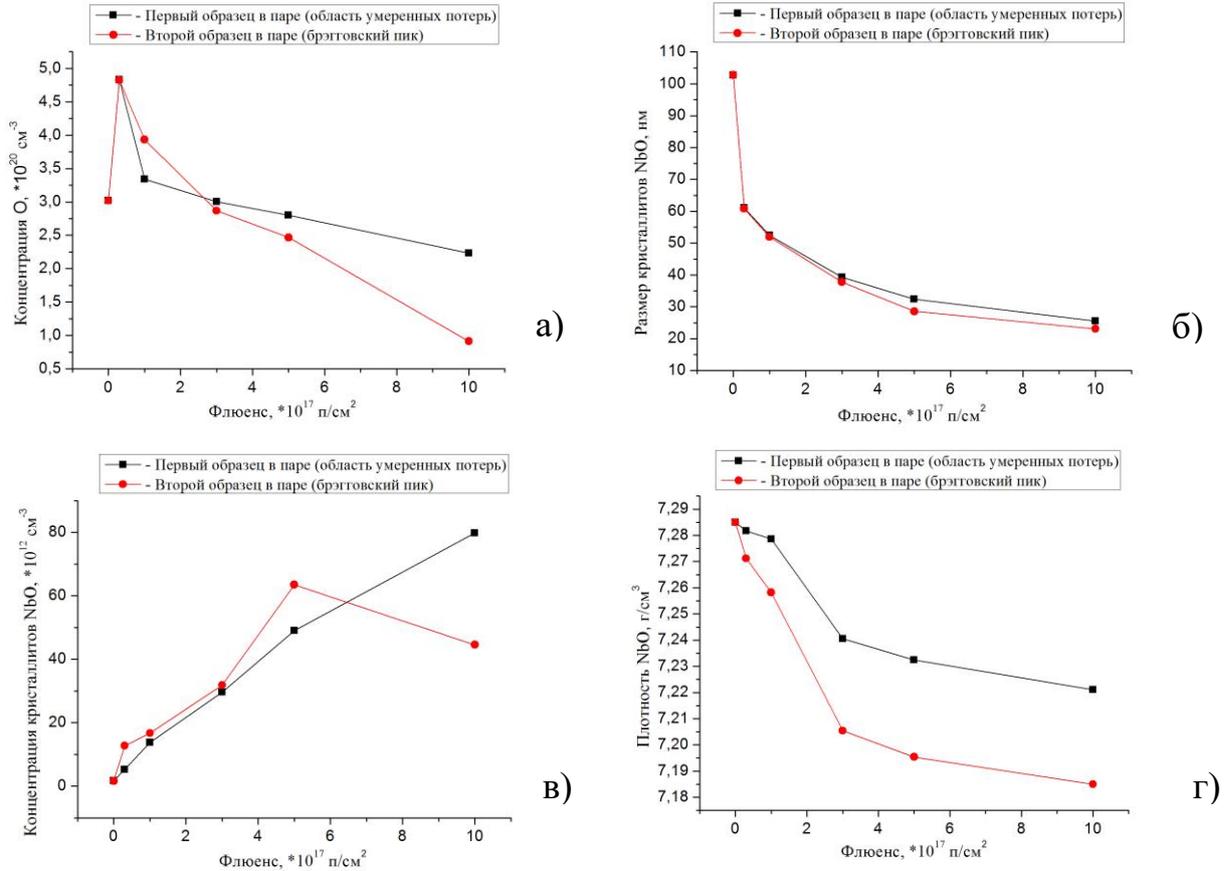


Рисунок 4.12 – Зависимость параметров примесной несверхпроводящей фазы NbO от накопленной дозы: а) объемная доля фазы, б) шерреровский размер кристаллитов, в) концентрация кристаллитов, г) плотность. Красная кривая – вторые образцы в каждой паре с пиком повреждений (с брэгговским пиком), черная – первые образцы в паре (область умеренных потерь)

Таким образом, было показано, что рост объемной доли фазы NbO при малых флюенсах происходит за счет небольшого увеличения числа кристаллитов этой фазы в единице объема. При больших накопленных дозах происходит резкое увеличение числа кристаллитов одновременно с уменьшением их среднего размера, что приводит к сильному уменьшению эффективной объемной доли (Рисунок 4.13).

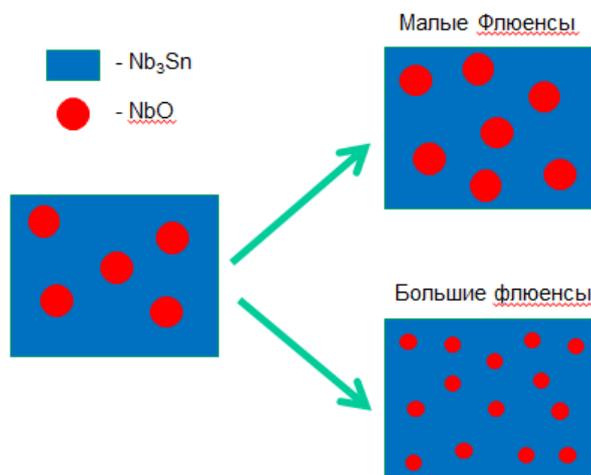


Рисунок 4.13. Характер изменения параметров примесной фазы NbO под облучением при разных флюенсах пучка протонов

Однозначного объяснения такому поведению примесной кислородосодержащей фазы пока нет. Наиболее вероятным кажется наличие двух конкурирующих процессов. Для повышения концентрации примесной фазы необходимо наличие в структуре несвязанных атомов кислорода, который, согласно литературе, должен концентрироваться по границам достаточно крупных (~50 мкм) зерен Nb₃Sn ввиду резкого повышения дефектности кристаллической структуры вблизи межзеренной границы. При протонном облучении будут создаваться дефектные области и внутри зерна, что, с одной стороны, может приводить к смещению атомов кислорода внутрь зерна и, с другой стороны, к миграции выбитых атомов ниобия к границам зерен для образования фазы NbO. Второй процесс более вероятен, так как стоки дефектов на границе зерен энергетически предпочтительнее тех, что будут создаваться протонами в объеме. При повышении же дозы облучения кислород начнет активнее вымываться из структуры за счет радиационно-индуцированной диффузии, что приведет к уменьшению доли кислородосодержащей примесной фазы.

4.3.3 Брэгговский пик сна

С феноменологической точки зрения, замедление заряженной частицы внутри вещества можно описать следующим образом: когда быстрая заряженная

частица проходит через решетку, она может ионизировать атомы материала, последовательно теряя часть своей кинетической энергии. С другой стороны, могут происходить процессы неупругого рассеяния, сопровождаемые обменом энергией между протонами и атомами решетки. С уменьшением кинетической энергии заряженной частицы становится все более вероятным абсолютно упругий удар, при котором движущийся протон передает сразу всю свою кинетическую энергию атому из решетки. Соответственно, на некоторой глубине материала должен наблюдаться пик, соответствующий полной остановке заряженной частицы (протона) и резкому выбросу энергии, идущей на локальное дефектообразование. Этот пик получил название пика Брэгга в честь Уильяма Генри Брэгга, который впервые наблюдал его в 1903 году [148]. В области брэгговского пика происходит интенсивное дефектообразование внутри материала. Зато область материала после данного пика (по глубине) оказывается практически не подверженной радиационному повреждению.

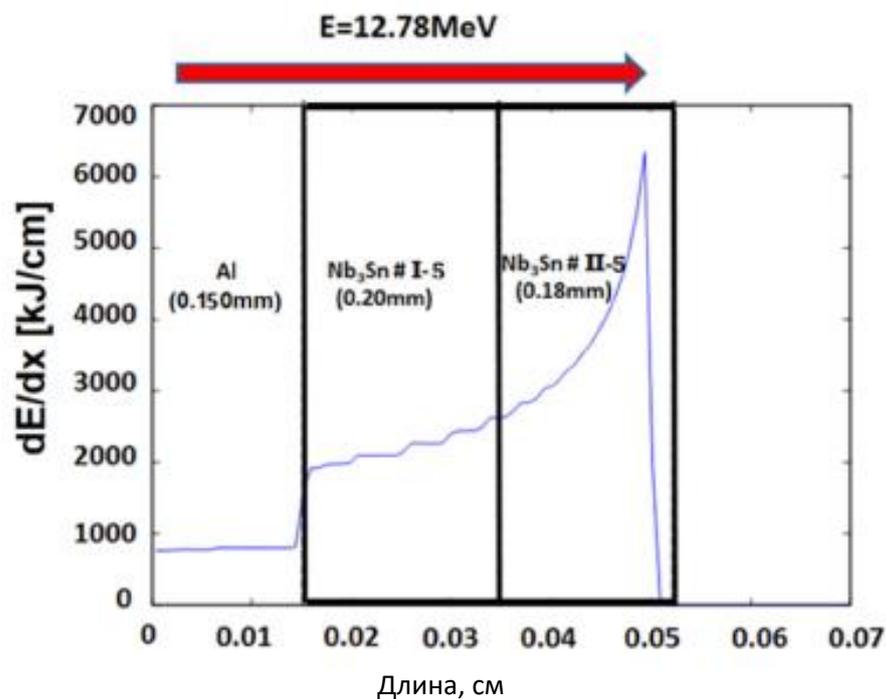


Рисунок 4.14 – Теоретические расчеты энергетических потерь пучка протонов при проникновении вглубь образца Nb₃Sn с образованием брэгговского пика *сна* внутри образца 2.5#2

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 Nb₃Sn, становится исключительно важной.

Косвенным свидетельством существования брэгговского пика *сна* может служить факт заметно более сильного радиационного распухания во втором образце в каждой паре, что говорит о его большей средней дефектности. Однако еще более явно он проявляется в расщеплении дальних рефлексов дифрактограмм вторых образцов Nb₃Sn на три области (Рисунок 4.15). Подобное расщепление было зафиксировано в образцах 2.3#2 и 2.5#2.

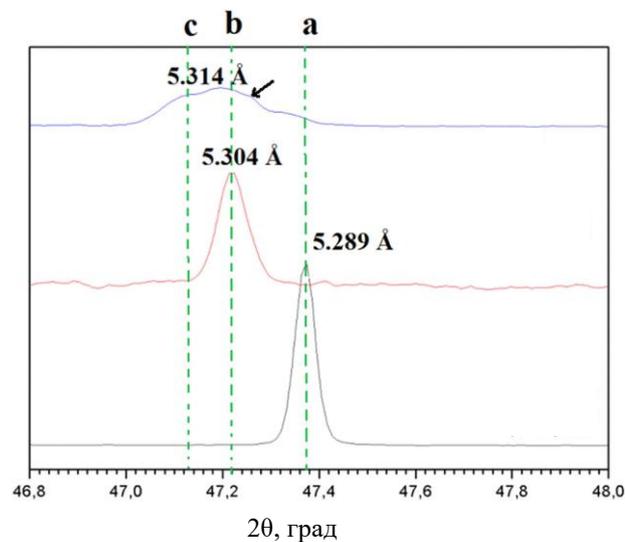


Рисунок 4.15 – Расщепление дальнего рефлекса дифрактограммы второго образца, облученного до накопленной дозы 10^{18} п/см² (образец 2.5#2). Синяя кривая – образец #2 из пары, с брэгговским пиком, красная кривая – образец #1 с областью умеренных потерь, черная кривая – исходный образец

Как было сказано ранее, параметры облучения были выбраны таким образом, чтобы вызвать образования пика Брэгга внутри второго образца в паре (Рисунок

4.14). Видно, что рефлекс при $2\theta = 47.2^\circ$ 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 4.16):

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

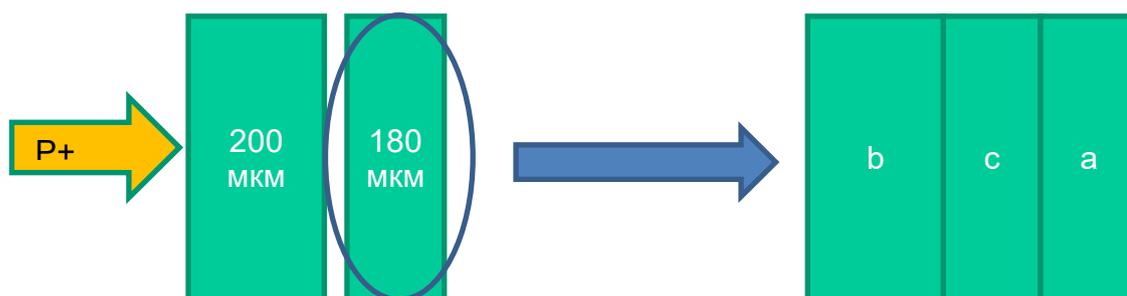


Рисунок 4.16 – Зоны разной дефектности для образца с брэгговским пиком *сна*

4.4 Низкотемпературные эффекты

Еще одним методом исследования структурных эффектов протонного облучения может служить исследование низкотемпературного поведения облученных материалов. В литературном обзоре упоминалось, что мартенситный переход из кубической фазы в тетрагональную проявляется довольно редко, он очень чувствителен к чистоте фазы Nb_3Sn и различным дефектам/напряжениям в образце. Предполагалось, что факт наличия/отсутствия мартенситного фазового перехода может дать дополнительную информацию о природе радиационных дефектов и их влиянии на сверхпроводящие характеристики образцов Nb_3Sn , что само по себе важно. Для проверки данного предположения было проведено

несколько серий низкотемпературных дифракционных измерений для образцов Nb_3Sn .

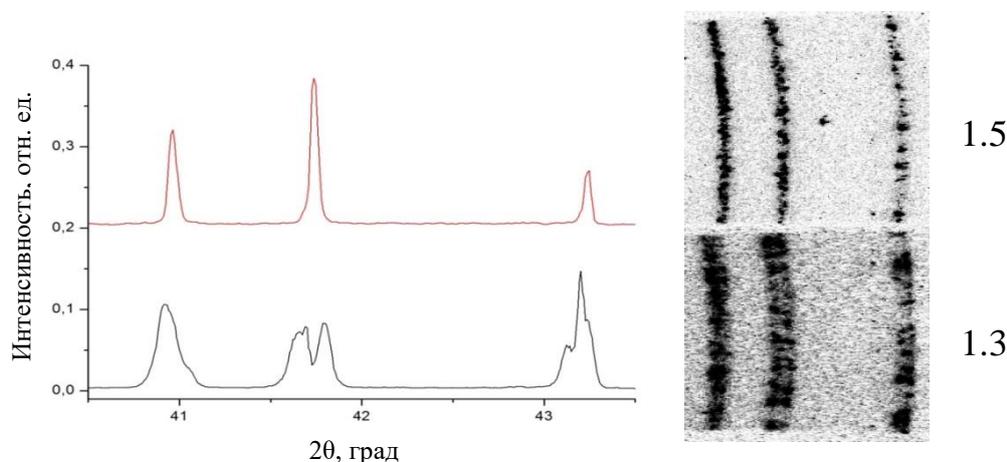


Рисунок 4.17 – Сравнение дальнеугловой области дифракционных картин от порошка (верхний ряд) и поликристаллической пластины, толщиной 240 мкм (нижний ряд) при 10К

Для порошка Nb_3Sn мартенситный фазовый переход не был обнаружен. При понижении температуры ниже предполагаемой температуры фазового перехода не наблюдается каких-либо значимых изменений дифрактограммы - уширения или расщепления рефлексов. Напротив, для поликристаллических пластин такой переход проявляется очень четко. На Рисунке 4.17 представлено сравнение дифракционных картин для порошка и пластины толщиной 240 мкм (образцы 1.5 и 1.3 соответственно), охлажденных до температуры 10 К, что заведомо ниже не только температуры фазового перехода в мартенситную фазу, но и критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Видно, что заметное расщепление при низкой температуре наблюдается только на пластине; на порошке, по сравнению с комнатной температурой, наблюдается только незначительное перераспределение интенсивности без расщепления и уширения дифракционных линий.

Было получено, что мартенситный переход невоспроизводим, для всех исследованных образцов он наблюдается лишь один раз: если образец побывал в тетрагональной фазе, после чего был нагрет до комнатной температуры и опять охлажден, мартенситный переход на нем уже не наблюдается. Чтобы уточнить

температуру структурного фазового перехода и проследить динамику изменений на дифрактограммах, было проведено несколько многотемпературных серий измерений с шагом по температуре 2 К. Наиболее важные из полученных дифракционных картин представлены на Рисунке 4.18. Исходя из полученных результатов, можно сказать, что средняя температура мартенситного перехода составляет около 39 К, что существенно ниже литературных значений [31], [33], [36], [39].

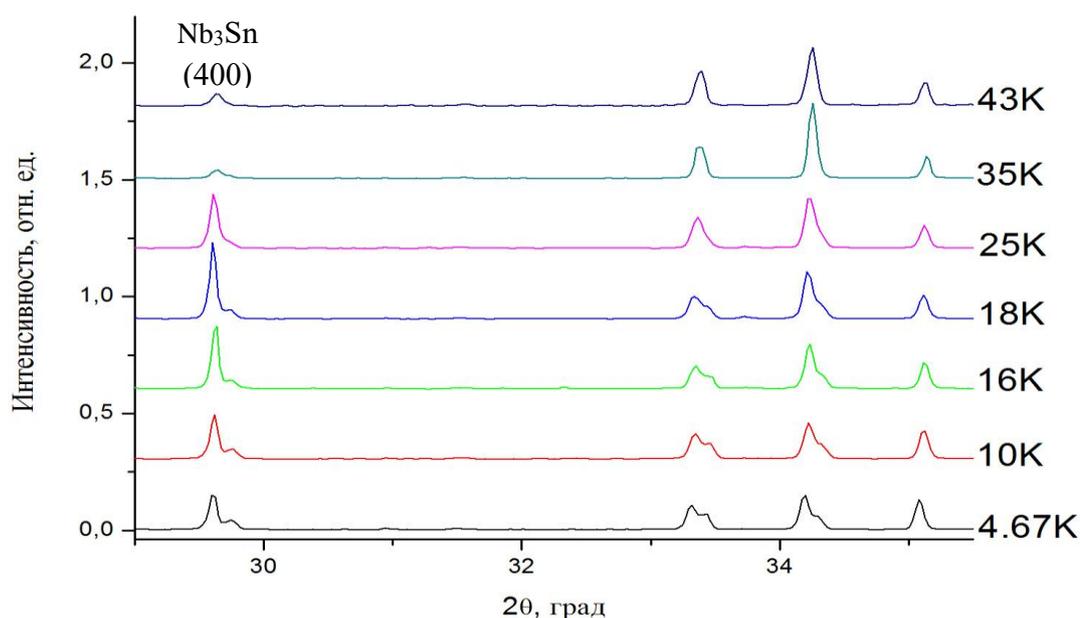


Рисунок 4.18 – Основные дифракционные картины низкотемпературной дифракционной серии на пластине 1.2

Также была обнаружена аномалия в температурном поведении интенсивности рефлекса (400): вблизи точки сверхпроводящего перехода (~18 К) его интенсивность резко увеличивается в 3-4 раза. Данный эффект наблюдался несколько раз на нескольких независимых пластинах. В отсутствие мартенситного перехода никакой аномалии не наблюдается, что также подтверждено в нескольких измерениях.

Как и предполагалось изначально, облучение быстрыми протонами разрушительно сказывается на мартенситном переходе. Низкотемпературным исследованиям был подвергнут один образец из первой серии 1.2, облученный протонами с энергией 35 МэВ и флюенсом $1 \cdot 10^{17}$ п/см². Было показано (Рисунок 4.19), что подвергнутый протонному облучению образец не претерпевает мартенситного перехода вплоть до температуры в 7К.

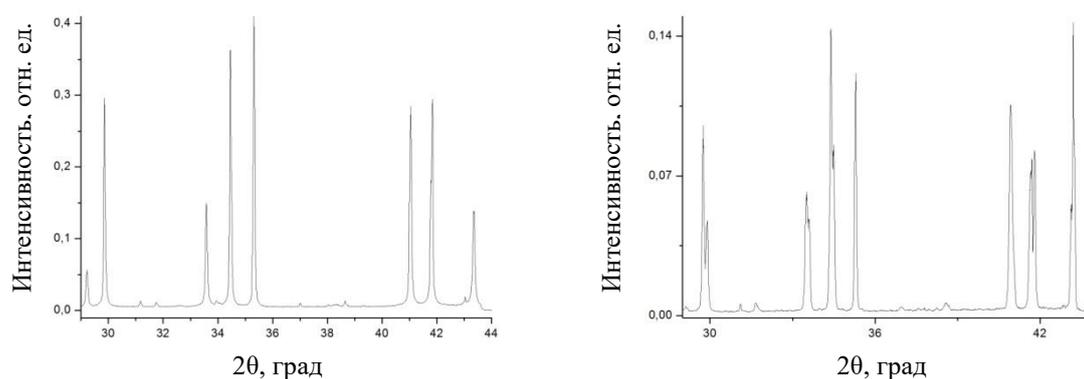


Рисунок 4.19 – Дальнеугловая область дифракционных картин при 7 К для необлученной (справа) пластины, хорошо видно расщепление дифракционных линий, соответствующая переходу в тетрагональную фазу, и для облученной (слева), без заметного расщепления рефлексов в отсутствие мартенситного перехода

К сожалению, ввиду невозпроизводимости этого перехода, не представляется возможным провести исследование на том же самом образце, который гарантированно переходил в тетрагональную фазу до облучения, однако, поскольку на всех исследованных пластинах при однократном охлаждении мартенситный переход был зафиксирован, с высокой степенью уверенности можно говорить о том, что на его отсутствие в облученном образце влияют именно образующиеся в образце под протонным облучением точечные радиационные дефекты.

Глава 5. Определение степени структурного упорядочения

5.1 Первая серия облучений

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 (Рисунок 5.1).

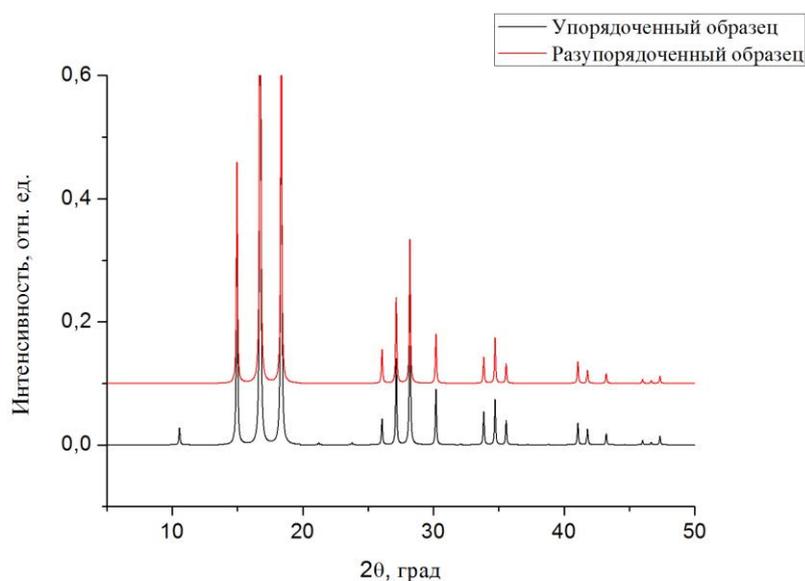


Рисунок 5.1 – Сравнение модельных дифрактограмм Nb_3Sn для полностью упорядоченного случая (черная кривая) и случая полного разупорядочения (красная)

Самым простым способом определения значения параметра порядка является его расчет из заселенностей атомных позиций, уточненных по методу Ритвельда. Однако возникает сразу несколько проблем. Во-первых, Nb_3Sn , обладающий кубической структурой, дает довольно небольшое количество дифракционных рефлексов, что сильно ограничивает количество варьируемых параметров. Во-вторых, атомы ниобия и олова находятся недалеко друг от друга в Периодической

системе Д.И. Менделеева, и, следовательно, обладают относительно близкими атомными факторами рассеяния, что сильно затрудняет уточнение. И, наконец, в-третьих, влияние разупорядочения на дифрактограмму, как уже было сказано выше, довольно слабое, основное отличие заключается в интенсивности рефлекса (110), которая даже для полностью упорядоченного случая составляет всего несколько процентов от максимально интенсивного пика. Все это приводит к тому, что корректно уточнить заселенности атомных позиций по методу Ритвельда не удастся. Как правило, программы обработки сводят заселенности в отрицательную область или, наоборот, делают их значительно больше 1, что не имеет физического смысла. На Рисунке 5.2 представлены результаты ритвельдовского анализа образца, подвергнутого самому сильному облучению (2.5#2). Причем показан шаг уточнения до варьирования заселенностей, как можно видеть, уточнение уже находится на достаточно хорошем уровне. Дальнейшее включение в уточнение заселенностей атомных позиций с одной стороны приводит к получению нефизичных значений параметров, а с другой – не улучшает значений R-факторов.

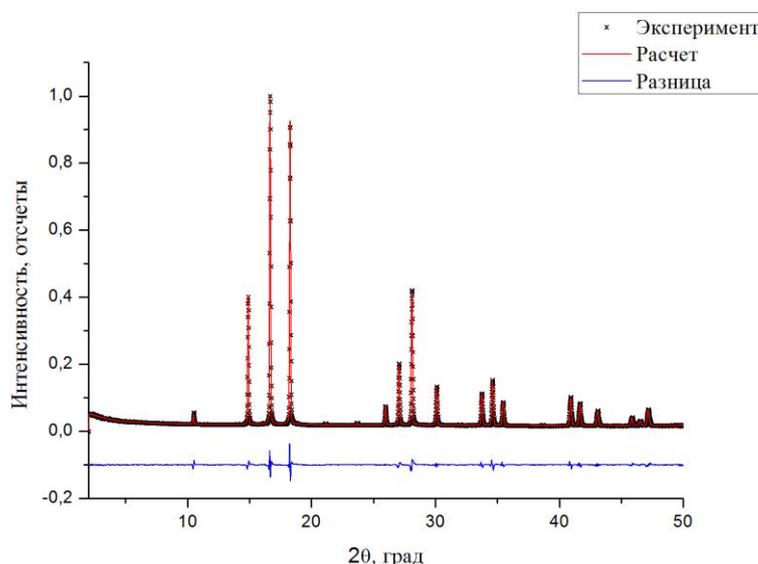


Рисунок 5.2 – Экспериментальная (черный), модельная (красный) и разностная (синий) дифрактограммы для облученного образца 2.5#2 без уточнения заселенностей

Альтернативным методом определения параметра порядка может служить теоретический расчет зависимости относительной интенсивности пика (110) от значений S .

Как упоминалось в литературном обзоре, в структуре Nb_3Sn атомы Nb находятся на позиции 6c и имеют следующий набор эквивалентных координат (0.25, 0, 0.5), (0.75, 0, 0.5), (0.5, 0.25, 0), (0.5, 0.75, 0), (0, 0.5, 0.25), (0, 0.5, 0.75). Атомы Sn занимают позицию 2a с координатами (0, 0, 0) и (0.5, 0.5, 0.5).

Если δ – доля атомов олова в позиции ниобия, то $1-\delta$ – доля атомов ниобия в своей позиции, 3δ – доля атомов ниобия в позиции олова (т.к. кратность позиции ниобия в три раза выше) $1-3\delta$ – доля атомов олова в своей позиции.

Считаем структурные факторы для двух неэквивалентных позиций и произвольных заселенностей и рефлексов

$$\begin{aligned}
 F_{6c} &= a \cdot f \cdot \left[e^{2i\pi\left(\frac{h}{4}+\frac{l}{2}\right)} + e^{2i\pi\left(\frac{3h}{4}+\frac{l}{2}\right)} + e^{2i\pi\left(\frac{h}{2}+\frac{k}{4}\right)} + e^{2i\pi\left(\frac{h}{2}+\frac{3k}{4}\right)} + e^{2i\pi\left(\frac{k}{2}+\frac{l}{4}\right)} \right. \\
 &\quad \left. + e^{2i\pi\left(\frac{k}{2}+\frac{3l}{4}\right)} \right] \\
 &= a \cdot f \\
 &\quad \cdot \left[e^{i\pi l} \left(e^{i\pi\frac{h}{2}} + e^{i\pi\frac{3h}{2}} \right) + e^{i\pi h} \left(e^{i\pi\frac{k}{2}} + e^{i\pi\frac{3k}{2}} \right) + e^{i\pi k} \left(e^{i\pi\frac{l}{2}} + e^{i\pi\frac{3l}{2}} \right) \right], \quad (50)
 \end{aligned}$$

$$F_{2a} = a \cdot f \cdot \left[e^{2i\pi(0 \cdot h + 0 \cdot k + 0 \cdot l)} + e^{2i\pi\left(\frac{h}{2}+\frac{k}{2}+\frac{l}{2}\right)} \right] = a \cdot f \cdot [1 + e^{i\pi(h+k+l)}]. \quad (51)$$

Теперь подставляем индексы нужного рефлекса

$$\begin{aligned}
 F_{6c}(110) &= a \cdot f \cdot \left[e^{i\pi 0} \left(e^{i\pi\frac{1}{2}} + e^{i\pi\frac{3}{2}} \right) + e^{i\pi} \left(e^{i\pi\frac{1}{2}} + e^{i\pi\frac{3}{2}} \right) + e^{i\pi} (e^0 + e^0) \right] \\
 &= a \cdot f \cdot [1 \cdot (i - i) - 1(i - i) - 1(1 + 1)] = -2af, \quad (52)
 \end{aligned}$$

$$F_{2a}(110) = a \cdot f \cdot [1 + e^{i\pi(1+1+0)}] = 2af. \quad (53)$$

Подставляем заселенности позиций

$$\begin{aligned}
F(110) &= 2f_{Nb} \cdot 3\delta + 2f_{Sn} \cdot (1 - 3\delta) - 2f_{Nb} \cdot (1 - \delta) - 2f_{Sn} \cdot \delta \\
&= 6f_{Nb}\delta + 2f_{Sn} - 6f_{Sn}\delta - 2f_{Nb} + 2f_{Nb}\delta - 2f_{Sn}\delta \\
&= 2[(f_{Sn} - f_{Nb}) - 4\delta(f_{Sn} - f_{Nb})] = 2(f_{Sn} - f_{Nb}) \cdot [1 - 4\delta]. \quad (54)
\end{aligned}$$

Соответствующая интенсивность равна

$$I_{110} \sim |F(110)|^2 = 4(f_{Sn} - f_{Nb})^2 \cdot [1 - 4\delta]^2 = 4(f_{Sn} - f_{Nb})^2 \cdot S^2. \quad (55)$$

Отсюда хорошо видно, что рефлекс (110) полностью гасится (его интенсивность обращается в 0) 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.

Аналогичный расчет для самого интенсивного рефлекса (210) дает:

$$\begin{aligned}
F_{6c}(210) &= a \cdot f \cdot \left[e^{i\pi 0} (e^{i\pi} + e^{3i\pi}) + e^{2i\pi} \left(e^{i\pi \frac{1}{2}} + e^{i\pi \frac{3}{2}} \right) + e^{i\pi} (e^0 + e^0) \right] \\
&= a \cdot f \cdot [1 \cdot (-1 - 1) - 1(i - i) - 1(1 + 1)] = -4af, \quad (56)
\end{aligned}$$

$$F_{2a}(210) = a \cdot f \cdot [1 + e^{i\pi(2+1+0)}] = a \cdot f \cdot (1 - 1) = 0. \quad (57)$$

Подставляем заселенности позиций

$$F(210) = -4f_{Nb} \cdot (1 - \delta) - 4f_{Sn}\delta = -4[(f_{Sn} + f_{Nb}) - f_{Nb}\delta], \quad (58)$$

$$I_{210} \sim |F(210)|^2 = 16 \left[(f_{Sn} + f_{Nb}) - \frac{1-S}{4} f_{Nb} \right]^2. \quad (59)$$

Модельная зависимость относительной интенсивности рефлекса (110), то есть отношение I_{110}/I_{210} изображена на Рисунке 5.3, расчет производился в программе tkatoms из пакета IFEFFIT. Таким образом, измеряя интенсивность нужного пика и накладывая экспериментальную кривую на теоретический график, можно определить искомое значение параметра порядка S .

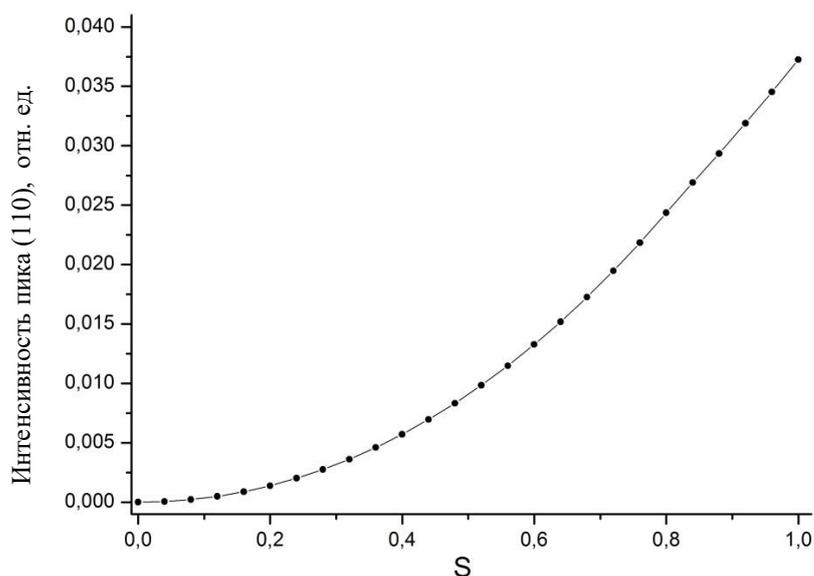


Рисунок 5.3 – Модельная зависимость относительной интенсивности рефлекса (110)

5.1.1 Прямой метод

В Таблице 5.1 представлены экспериментальные значения относительной интенсивности пика (110) для первой серии облучений. Согласно кристаллографической симуляции, для упорядоченного, строго стехиометрического Nb_3Sn относительная интенсивность данного рефлекса должна быть приблизительно равной 0.04. Однако, как видно, значения его интенсивности для необлученных, близких к стехиометрии образцов, лежат в интервале 4.80 – 5.26 %, что систематически выше предсказанных значений.

Таблица 5.1 – Сравнение интенсивности рефлекса Nb_3Sn 110 для исходных и необлученных образцов первой серии облучений

Образец	1.1	1.2	1.3	1.4	1.2a	1.2б	1.2в	1.2г
a, Å	5.2955	5.2953	5.2970	5.2983	5.2960	5.2973	5.2973	5.2972
Интенсивность (110), %	4.80	5.26	4.87	4.95	3.91	4.30	4.33	3.87

Это означает, что есть некоторые факторы, влияющие на интенсивность линий, которые не были правильно учтены, например, небольшие отклонения от стехиометрии или текстурирование образцов. В наших расчетах параметра порядка значение интенсивности пика (110) для необлученного образца принято соответствующим случаем полного упорядочения.

Относительные интенсивности пика (110) для облученных пластинок получились систематически ниже, чем для исходных, это означает, что под действием протонов возникают антиузельные дефекты в измеримой концентрации. Если нормировать полученную теоретическую зависимость на экспериментальное значение интенсивности рефлекса для необлученного образца и отметить на графике точки, соответствующие экспериментальным значениям интенсивности для четырех облученных образцов, то можно получить значения параметра порядка i , исходя из него, значения заселенности олова в позиции ниобия. Результаты вычислений приведены в Таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Значение фактора разупорядочения для облученных образцов

	1.2a	1.2б	1.2в	1.2г
S	0.853	0.952	0.901	0.848
$\omega_{\text{Sn2}}, \%$	3.7	1.2	2.5	3.8

Полученные значения заселенности олова в позициях ниобия не превышает нескольких процентов, а значения параметра порядка S лежат в интервале 0.85-0.95. Таким образом, можно заключить, что эффекты радиационного разупорядочения в диапазоне флюенсов для данной серии образцов достаточно слабы, как и предполагалось ранее.

5.1.2 Метод резонансной дифракции

Прямой 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, о чем подробно описано во второй главе. Сильнее всего это изменение проявляется на том же рефлексе Nb_3Sn (110), который является наиболее чувствительным к появлению в веществе пар точечных радиационных дефектов. Это связано с тем, что в выражение для структурной амплитуды данного рефлекса входит разность атомных факторов рассеяния Sn и Nb. Интенсивность данного пика на краю поглощения ниобия увеличивается почти в три раза, что позволяет, во-первых, моделировать его поведение в зависимости от значений параметра порядка S для различных энергетических точек (а их можно рассматривать в качестве независимых источников информации), и, во-вторых, более четко видеть изменение его интенсивности для различных значений $\omega_{\text{Sn}2}$, для количественного анализа методом Ритвельда.

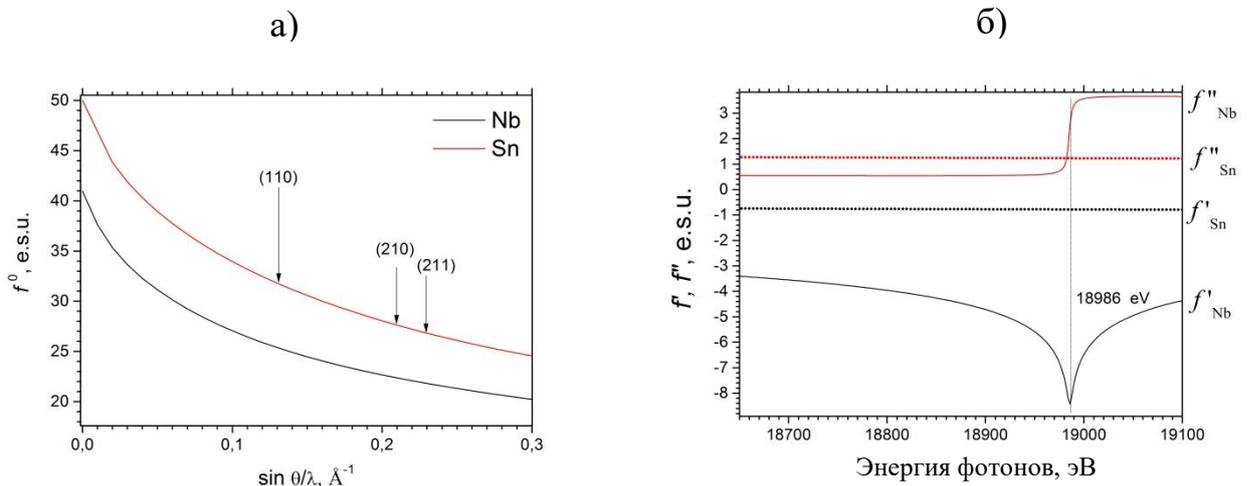


Рисунок 5.4 – а) Зависимость основной части атомного фактора рассеяния от $\sin \theta/\lambda$ с указанием положения основных рефлексов Nb_3Sn ; б) энергетическая зависимость резонансных поправок для Nb и Sn вблизи края поглощения ниобия

Проводя вычисления структурных факторов для основных рефлексов Nb_3Sn с учетом резонансных поправок в атомные факторы рассеяния, имеем следующее:

$$|F_{110}|^2 \sim 4(1-4\delta)^2[(f_{Sn}^0 - f_{Nb}^0 + f'_{Sn} - f'_{Nb})^2 + (f''_{Sn} - f''_{Nb})^2], \quad (61)$$

$$|F_{210}|^2 \sim 16[(((1-\omega)(f_{Nb}^0 + f'_{Nb}) + \omega(f_{Sn}^0 + f'_{Sn}))^2 + ((1-\omega)f''_{Nb} + \omega f''_{Sn})^2)], \quad (62)$$

$$|F_{211}|^2 \sim 4(1-2\omega)^2[(f_{Sn}^0 + f_{Nb}^0 + f'_{Sn} + f'_{Nb})^2 + (f''_{Sn} + f''_{Nb})^2]. \quad (63)$$

На Рисунке 5.4 показано поведение резонансных поправок к атомному фактору рассеяния для ниобия и олова вблизи К-края поглощения Nb (18986 эВ).

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 S : максимальное изменения наблюдается для полностью упорядоченного соединения с $S=0$ (Рисунок 5.5 (б)).

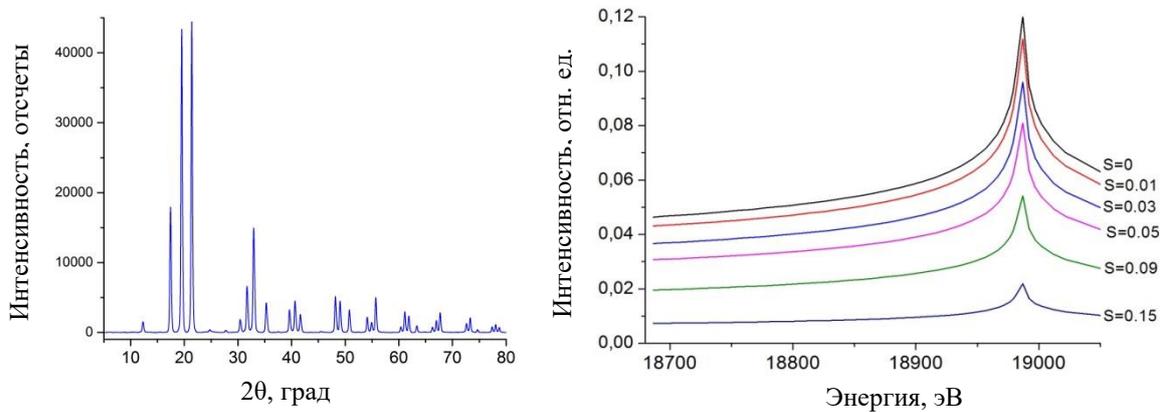


Рисунок 5.5 – а) дифрактограмма исходного образца Nb_3Sn из первой партии 1.5 в широком угловом диапазоне (соответствующий интервал по q составляет 11 \AA^{-1}); б) модельная энергетическая зависимость относительной интенсивности пика (110) для различных значений параметра порядка S

Для проверки применимости такого метода был использован один из исходных образцов, а именно порошок из первой серии 1.5. Дифрактограмма этого

образца в широком угловом диапазоне показана на Рисунке 5.5 (а). С помощью программы tkatoms были промоделированы графики зависимости интенсивности рефлекса (110) от значений заселенности оловом позиции 6с для энергетических точек, на которых проводились измерения (Рисунок 5.6), с отмеченными экспериментально полученными значениями интенсивностей.

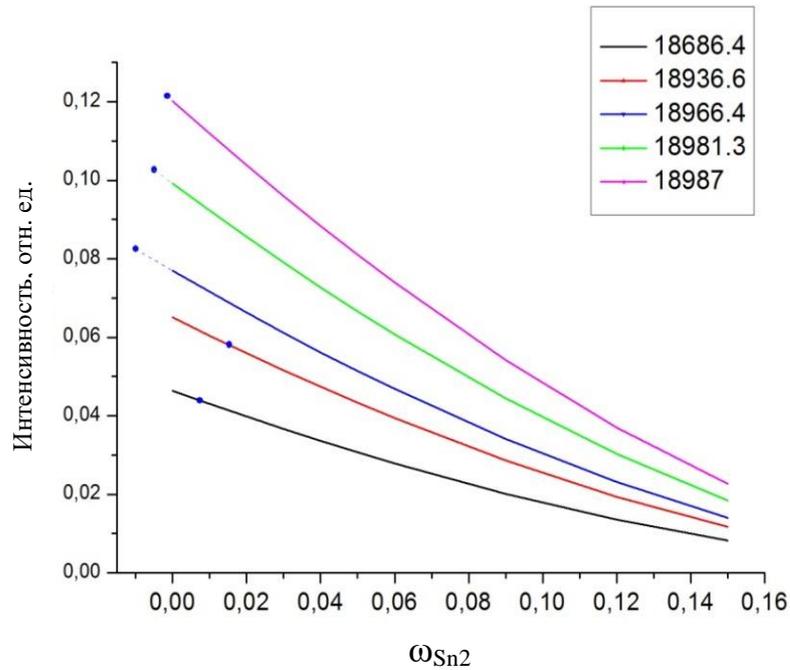


Рисунок 5.6 – Зависимость интенсивности рефлекса (110) от ω_{Sn2} для пяти энергетических точек

Все графики интенсивности от фактора заселенности хорошо описываются полиномами третьей степени с коэффициентами, указанными в Таблице 5.3. Решая соответствующие кубические уравнения для экспериментально полученных значений интенсивности, можно рассчитать ω_{Sn2} для всех экспериментальных точек. Вычисляя среднее, получаем значение $\omega_{Sn2}=0.13\%$, что соответствует очень высокой степени упорядочения, как и предполагалось изначально. Соответствующее значение параметра порядка составляет $S = 0.995$. Следует отметить, что такое незначительное отклонение параметра порядка от 1 невозможно статистически значимо обнаружить с использованием прямого метода полнопрофильного уточнения дифрактограммы при фиксированной длине волны.

Таблица 5.3 – Значение коэффициентов аппроксимирующих полиномов

	Intercept	A	B	C	Experimental value
18686.4	0.0464	-0.3411	0.051226	0.42773	0.04439
18936.6	0.0651	-0.46993	0.65088	0.73559	0.05808
18966.4	0.07698	-0.55014	0.73281	0.91714	0.08252
18981.3	0.09913	-0.69677	0.86531	1.28633	0.10265
18987	0.01202	-0.8358	0.98566	1.66412	0.12139

Данный метод также был применен для исследования одного из облученных образцов первой серии 1.2б. Изменение ближнеугловой области дифракционной картины при приближении к краю поглощения ниобия показаны на Рисунке 5.7.

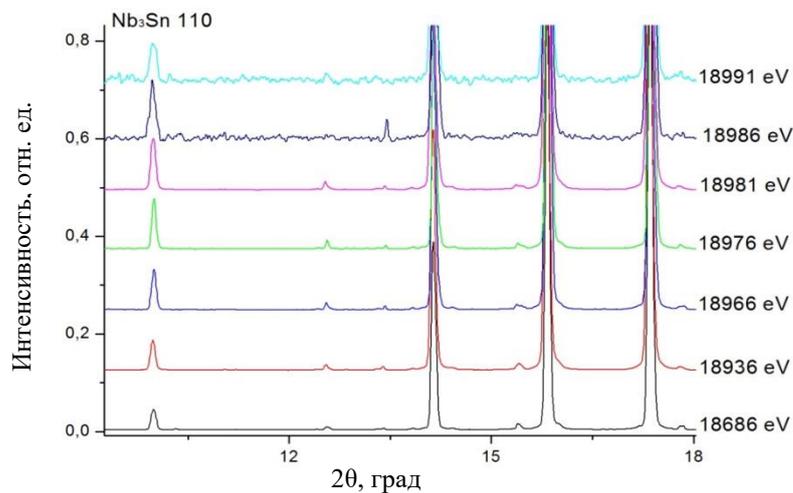


Рисунок 5.7 – Изменение ближнеугловой области дифракционной картины при приближении к краю поглощения ниобия для образца №2 из первой серии облучений

Полученное данным методом значение параметра порядка 0.937 меньше приведенного выше значения, определенного прямым методом – 0.952. Оба значения соответствуют невысокой степени разупорядочения, но, тем не менее, это демонстрирует, что использование прямого метода приводит к появлению заметной систематической ошибки. Во многом это связано с тем, что в прямом методе исходный образец принимался за полностью упорядоченный, что, как

показано выше, не вполне соответствует действительности. Еще одна причина расхождения – довольно высокая погрешность прямого метода. На Рисунке 5.8 представлено наложение экспериментальных значений интенсивности пика (110) на теоретический расчет энергетической зависимости данной интенсивности для соответствующих значений параметра порядка для двух исследованных образцов.

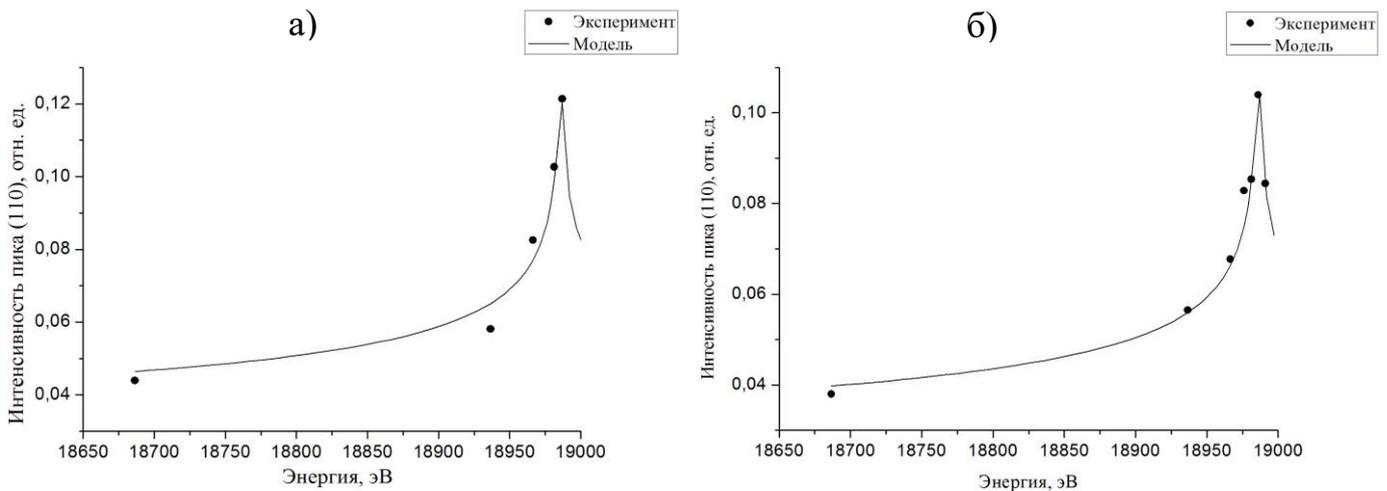


Рисунок 5.8 – Теоретически рассчитанные энергетические зависимости относительной интенсивности рефлекса Nb₃Sn (110) для соответствующих значений параметра порядка: а) исходный образец 1.5; б) облученный образец 1.26

5.2 Вторая серия облучений

5.2.1 Прямой метод

Для второй серии облучений прямой метод определения параметра порядка применялся в двух энергетических режимах: вдали от краев поглощения элементов (17998.4 эВ) и вблизи края поглощения ниобия (18975 эВ). Вторым режим был выбран для увеличения контраста между образцами до и после облучения и, соответственно, повышения точности результатов.

Следует отметить, что выбор энергии для регистрации дифрактограммы 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 5.9 показаны модельные зависимости интенсивности рефлекса (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.

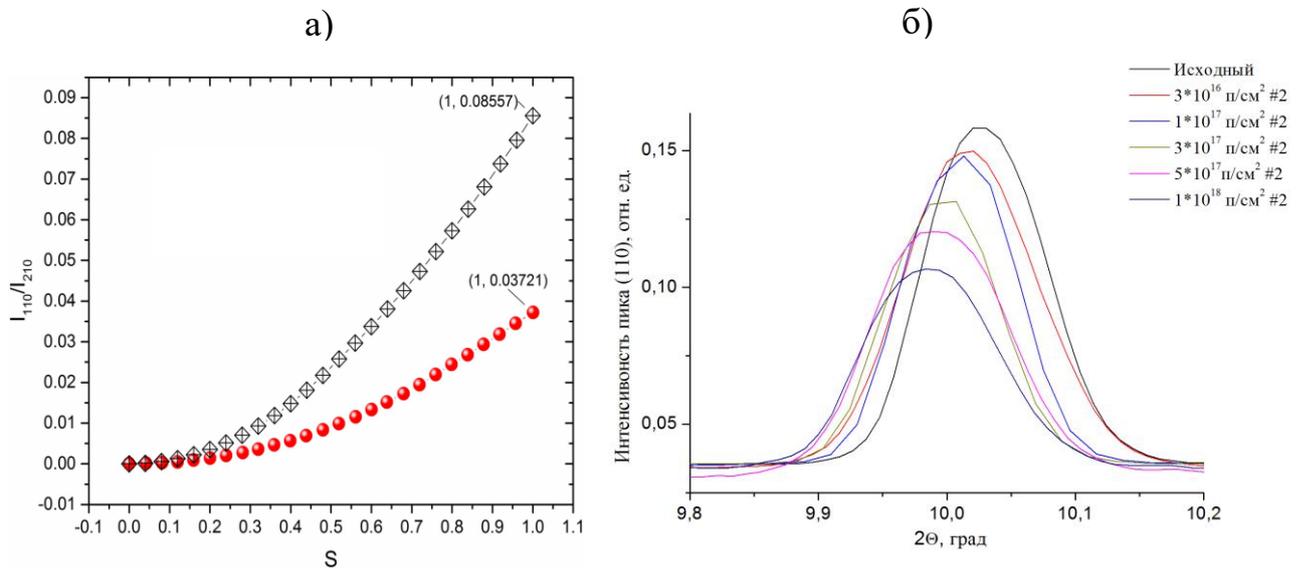


Рисунок 5.9 – а) модельные зависимости интенсивности (110) от параметра порядка для двух энергетических режимов: красная кривая соответствует энергии фотонов 17998.4 эВ, черная – энергии 18975.2 эВ; б) уменьшение экспериментальных значений этой интенсивности для второго образца в каждой паре при различных протонных флюенсах

Полученные зависимости параметра порядка суммированы на Рисунке 5.10. Видно, что для образцов #1 из каждой пары характерно уменьшение значений параметра 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.

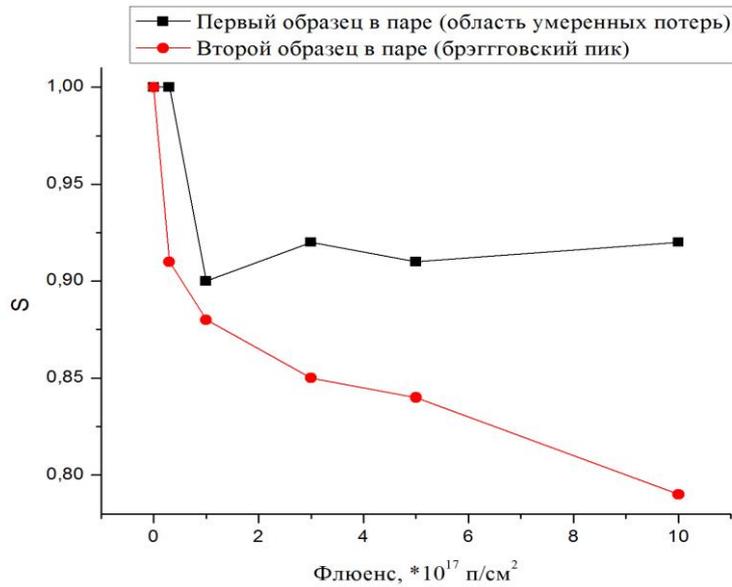


Рисунок 5.10 – Полученные зависимости параметра порядка от протонного флюенса для второй серии облучений. Красная кривая – вторые образцы в каждой паре с пиком повреждений, черная – первые образцы в паре

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.

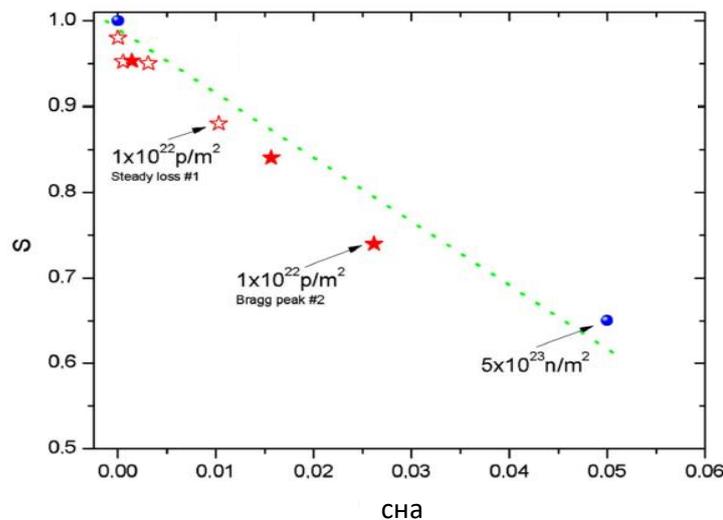


Рисунок 5.11 – Изменение параметра порядка S как функция sna для области умеренных потерь (пустые звезды) и брэгговского пика (закрашенные звезды). Для

сравнения добавлены значения, полученные для нейтронного облучения в работе [51] (синие круги)

Для этой цели значения S , полученные для всех образцов второй серии, были нанесены на Рисунок 5.11, 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 [51] для случая нейтронного облучения, они ложатся на ту же прямую. Таким образом, можно заключить, что sna действительно является универсальным параметром для описания изменения параметра порядка Брэгга – Уилльямса после облучения высокоэнергетичными протонами и нейтронами.

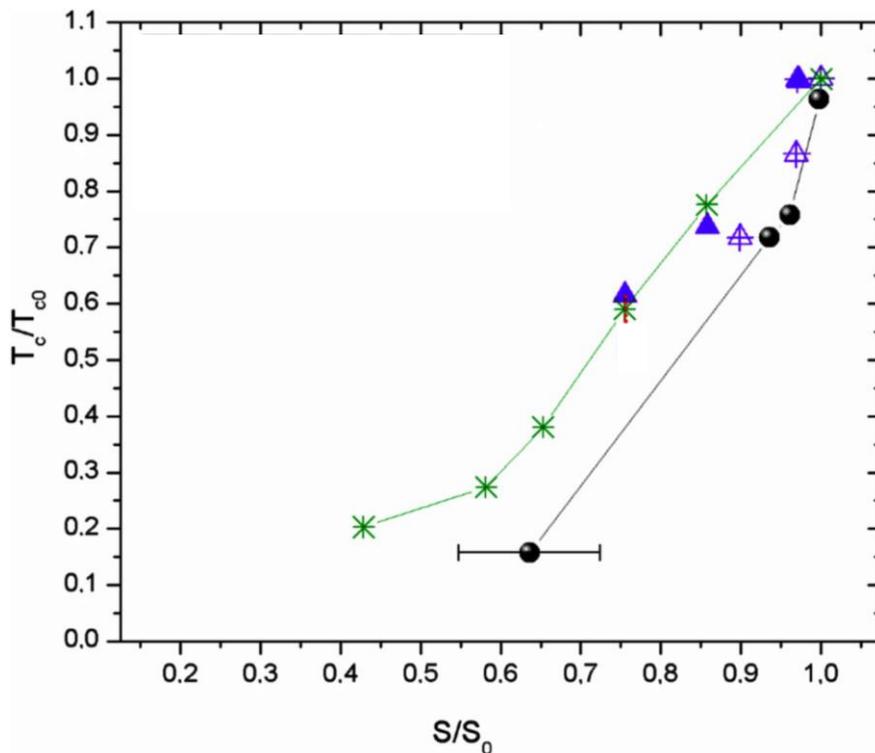


Рисунок 5.12 – Зависимость T_c/T_{c0} от изменения параметра порядка для образцов, представленных в настоящей работе: синие треугольнички – вторые образцы в каждой паре (с брэгговским пиком), фиолетовые треугольнички – первые образцы в парах (область умеренных потерь); для случая нейтронного облучения [51] (черные круги) и облучения ионами кислорода [149] (зеленые звездочки)

Дальнейшее подтверждение настоящих результатов может быть получено путем сравнения существующих значений параметра порядка S с известными литературными значениями. На Рисунке 5.12 показаны значения T_c/T_{c0} в зависимости от S после облучения нейтронами [51] и ионами кислорода [149]: все данные демонстрируют неплохое согласие, особенно с учетом того, что авторы работы [51] указывают достаточно высокую погрешность.

5.2.2 Метод резонансной дифракции

Метод прецизионного определения параметра порядка на основе измерения резонансных дифракционных серий с варьируемой энергией излучения был также применен для некоторых образцов второй серии измерений. Для исследований были выбраны пластинки, облученные до накопленной дозы $5 \cdot 10^{17}$ п/см² (образцы 2.4), с толщинами соответственно 170 и 140 мкм, а также исходная необлученная пластинка, толщиной 180 мкм. Полученные энергетические зависимости относительной интенсивности рефлекса (110) показаны на Рисунке 5.13.

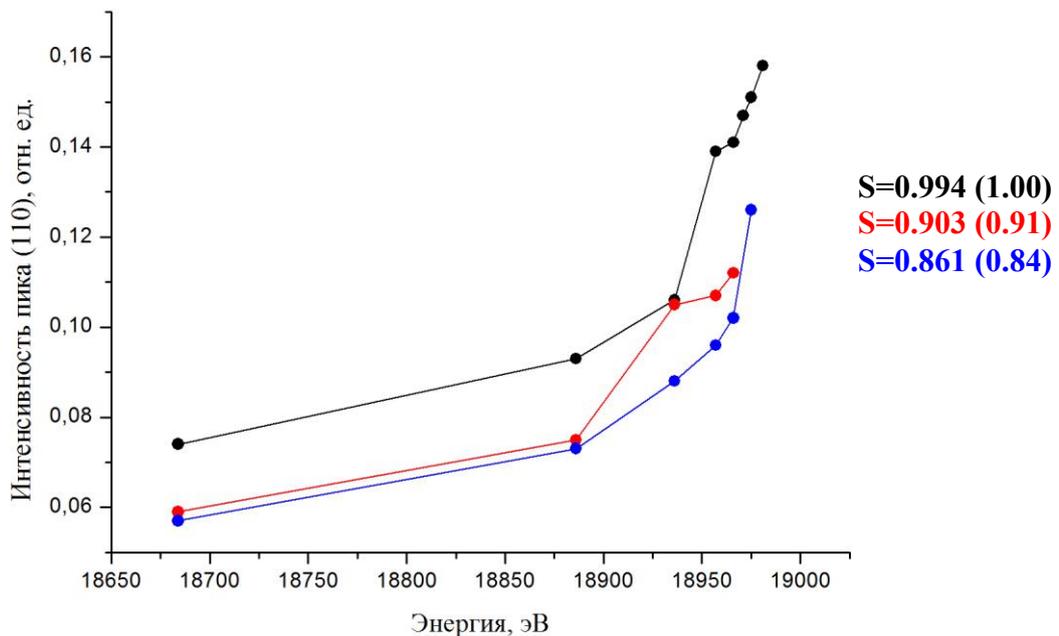


Рисунок 5.13 – Энергетические зависимости интенсивности (110) для необлученной пластинки (черная кривая) и образцов 2.4: образец с областью

устойчивых потерь 2.4#1 (красная кривая) и образец с брэгговским пиком 2.4#2 (синяя кривая)

Полученные значения параметра порядка S также указаны на Рисунке 5.13, в скобках показаны значения, полученные с помощью прямого метода. Как и для первой серии образцов, видно 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.

5.3 Основные результаты

Все основные экспериментальные результаты для обеих серий измерений суммированы в Таблице 5.4. Видно, что облучение образцов Nb_3Sn 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 5.4 – Основные структурные параметры исследованных образцов

Энергия протонов, МэВ	Флюенс, п/см ²	Образец	Толщина, мкм	a , Å	Микронапряжения, %	% NbO	S
0	0	Исх.	220-280	5.294	0.017	2.57	0.995
35	$1 \cdot 10^{17}$	1.26	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	$5 \cdot 10^{16}$	2.1#1	180	5.2916(3)	0.009	1.2	1
		2.1#2	120	5.2913(4)	0.024	1.2	0.91
12.16	$1 \cdot 10^{17}$	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	$3 \cdot 10^{17}$	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	$5 \cdot 10^{17}$	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	$1 \cdot 10^{18}$	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 [72], 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 концентрации 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.

Заключение

Проведено детальное рентгенографическое исследование серии поликристаллических пластинок Nb_3Sn . Образцы были облучены протонами с энергиями 35 и 12 МэВ на циклотроне У-150 НИЦ «Курчатовский институт» интегральными дозами в диапазоне от $3 \cdot 10^{16}$ до 10^{18} п/см². Вторая серия облучений проводилась для пластинок Nb_3Sn , объединенных в пары с толщинами, специально выбранными для достижения характерного профиля повреждений с максимумом (брэгговским пиком *сна*) внутри второй пластинки.

Дифракционные измерения были направлены на экспериментальную проверку предсказанного эффекта пика радиационных повреждений, а также для систематического выяснения зависимости структурных дефектов от дозы облучения. Эксперименты проводились на пучке станции СТМ Курчатовского источника синхротронного излучения. Согласно экспериментальным результатам, все образцы, как исходные, так и облученные, характеризуются низким содержанием фазовых примесей с доминированием NbO. Существенных примесей чистых Nb и Sn зафиксировано не было. Основные кристаллографические параметры образцов были определены с использованием полнопрофильного уточнения дифракционных картин. Было показано, что степень индуцированных облучением структурных дефектов постепенно возрастает с увеличением дозы облучения протонами. Эффекты облучения включают радиационное распухание, увеличение микронапряжений и фактора Дебая-Валлера. Что наиболее важно, наблюдается очень заметное увеличение концентрации антиузельных радиационных дефектов, которые, согласно литературным данным, сильно коррелируют с деградацией сверхпроводящих характеристик Nb_3Sn . Показано, что второй образец в каждой паре, облученной в одинаковых условиях, характеризуется более высокой степенью радиационного разупорядочения. Пик радиационных повреждений (брэгговский пик) наиболее ярко проявляется в форме расщепления всех пиков на дифракционной картине на три компонента, что соответствует появлению слоистой структуры в образце: область до пика

повреждений с умеренной дефектностью, аналогичная первому образцу из пары, область брэгговского пика *сна*, характеризующаяся максимальным количеством дефектов, и область после пика, соответствующая образцу без радиационных повреждений. Показано, что подобное расщепление пиков происходит в случае, если суммарная толщина образцов существенно превышает расчетную длину пробега протонов в материале (300 мкм): для флюенса $3 \cdot 10^{17}$ п/см² суммарная толщина составляет 380 мкм, аналогичное значение и для флюенса 10^{18} п/см². Однако для этих образцов положение брэгговского пика оказалось заметно смещено вглубь образца (по сравнению с расчетами), таким образом, что бездефектная область за ним стала достаточно хорошо заметна. Для остальных трех облучений второй серии толщина двух образцов находится в диапазоне 300-320 мкм, и такой толщины материала оказывается недостаточно для полной остановки протонов и образования пика дефектов. Поскольку для всех облучений толщины образцов выбирались таким образом, чтобы вызвать появления брэгговского пика на границе второго образца из каждой пары, можно заключить, что проведенные измерения позволяют уточнить эффективную глубину возникновения пика максимума повреждений.

Полученные результаты являются важными для расчета радиационного ресурса сверхпроводящих магнитных систем на основе Nb₃Sn, которые будут использоваться в современных научных мегаустановках.

Благодарности

Своему научному руководителю, доктору физико-математических наук, Зубавичусу Яну Витаутасовичу за постановку задачи, полезные советы, помощь и постоянное внимание к работе.

Всем сотрудникам отдела Синхротронных экспериментальных станций, в особенности Велигжанину А.А., Дороватовскому П.В., Лазаренко В.А., Тригубу А.Л. и Храмову Е.В. за ценные советы, полезные рекомендации в течение всего времени выполнения работы, а также за теплую и дружественную атмосферу.

Доктору физико-математических наук, профессору Александру Ивановичу Рязанову за проведение протонного облучения, интерес к работе и осуществление координации со швейцарскими коллегами.

Профессору Рене Флюкигеру, доктору Луке Боттуре и их коллегам за предоставление образцов и полезные советы.

Список публикаций по теме диссертации

1. R. Flükiger, T. Spina, F. Cerutti, A. Ballarino, C. Scheuerlein, L. Bottura, Y. Zubavichus, A. Ryazanov, **R. D. Svetogorov**, S. Shavkin, P. Degtyarenko, Y. Semenov, C. Senatore, R. Cerny. Variation of T_c, lattice parameter and atomic ordering in Nb₃Sn platelets irradiated with 12 MeV protons: correlation with the number of induced Frenkel defects // *Superconductor Science and Technology*. – 2017. – Т. 30. – №. 5. – С. 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 Nb₃Sn, 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 Nb₃Sn // *Acta Crystallographica A*. – 2017. – Т. 73 – С. 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. – Т. 747. – С. 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. – Т. 18. – №. 42. – С. 29258-29267.
6. Я.В. Зубавичус, Э.С. Кулик, А.И. Рязанов, **Р.Д. Светогоров**. Исследование микроструктуры НТСП – материалов на основе Nb₃Sn методами рентгеновской дифрактометрии на синхротронном излучении // XI Курчатовская молодежная научная школа, 12-15 ноября 2013, Москва, Сборник аннотаций работ, стр. 89.
7. **Р.Д. Светогоров**, Э.С. Кулик, Я.В. Зубавичус, А.И. Рязанов. Исследование микроструктуры НТСП – материалов на основе Nb₃Sn, облученных на циклотроне быстрыми протонами, с помощью методов рентгеновской

дифрактометрии на синхротронном излучении // II Национальная конференция по прикладной сверхпроводимости НКПС-2013, Москва, 26-28 ноября 2013, Тезисы докладов, стр. 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 // Научная сессия НИЯУ МИФИ – 2014, 27 января – 1 февраля 2014, Москва, Аннотации докладов, том 2, стр. 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 // 12th Biennial Conference on High-Resolution X-Ray Diffraction and Imaging XTOP 2014, 14-19 Сентября 2014, Виллар де Лан, Франция, сборник тезисов, стр. 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 // Совещание и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах РНСИ-КС - 2014, 27-31 октября 2014, Петергоф, сборник тезисов, стр. 150.
11. **Р.Д. Светогоров**. Низкотемпературное исследование микроструктуры образцов на основе Nb_3Sn методами рентгеновской дифрактометрии на синхротронном излучении // 57-я научная конференция МФТИ, 24-29 ноября 2014, Москва – Долгопрудный, сборник тезисов, том 78, секция Нано-, био-, информационных и когнитивных технологий, стр. 61-62.
12. **Р.Д. Светогоров**, Я.В. Зубавичус, А.И. Рязанов, С.Т. Латушкин, Rene Flukiger, Luca Vottura. Исследование особенностей применения метода резонансной рентгеновской дифракции для прецизионного определения антиузельного

разупорядочения в образцах Nb_3Sn после протонного облучения // XIII Курчатовская молодежная научная школа, 27-30 октября 2015, Москва, сборник тезисов, стр. 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 // 58-я научная конференция МФТИ с международным участием, 23-28 ноября 2015, Москва — Долгопрудный, сборник тезисов, секция физики и физического материаловедения.
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 // III-я Национальная конференция по прикладной сверхпроводимости НКПС-2015, 25-26 ноября 2015, Москва, тезисы докладов, стр. 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 // 50-я Школа ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния, 14-19 марта 2016, Санкт-Петербург, Зеленогорск, сборник тезисов, стр. 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 // REXS 2016 – The Hamburg Conference on Resonant Elastic X-ray Scattering, 12 – 18 июня 2016, Гамбург, Германия, сборник тезисов, стр. 15.
17. **R. Svetogorov**, Y. Zubavichus, A. Ryazanov, E. Semenov, R. Flukiger, L. Bottura. Synchrotron powder diffraction methods // 3rd European Crystallography School (ECS3), 25 сентября – 2 октября 2016, Бол, Хорватия, сборник тезисов, стр. 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 // LI Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2017, 11-16 марта 2017 года, Санкт-Петербург, сборник тезисов, стр. 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 // 24th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography IUCr-2017, 21-28 Августа 2017, Хайдерабад, Индия, e-abstracts №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 // XV Международная конференция “Мессбауэровская спектроскопия и ее применение” ICMSA 2018, 10 – 16 сентября 2018, Сочи, сборник тезисов, стр. 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] Matthias B. T. et al. Superconductivity of Nb₃Sn // *Physical Review*. – 1954. – Т. 95. – №. 6. – С. 1435.
- [2] Hanak J. J., Strater K., Cullen G. W. Preparation and properties of vapor-deposited niobium stannide // *RCA (Radio Corporation of America) Review (US)*. – 1964. – Т. 25.
- [3] Dietderich D. R., Godeke A. Nb₃Sn research and development in the USA–Wires and cables // *Cryogenics*. – 2008. – Т. 48. – №. 7-8. – С. 331-340.
- [4] Hartmann H., Ebert F., Bretschneider O. Elektrolysen in Phosphatschmelzen. I. Die elektrolytische Gewinnung von α -und β -Wolfram // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1931. – Т. 198. – №. 1. – С. 116-140.
- [5] Hardy G. F., Hulm J. K. Superconducting silicides and germanides // *Physical Review*. – 1953. – Т. 89. – №. 4. – С. 884.
- [6] Hardy G. F., Hulm J. K. The superconductivity of some transition metal compounds // *Physical Review*. – 1954. – Т. 93. – №. 5. – С. 1004.
- [7] Muller J. A15-type superconductors // *Reports on progress in physics*. – 1980. – Т. 43. – №. 5. – С. 641.
- [8] Charlesworth J. P., Macphail I., Madsen P. E. Experimental work on the niobium-tin constitution diagram and related studies // *Journal of Materials Science*. – 1970. – Т. 5. – №. 7. – С. 580-603.
- [9] Devantay H. et al. The physical and structural properties of superconducting A15-type Nb-Sn alloys // *Journal of Materials Science*. – 1981. – Т. 16. – №. 8. – С. 2145-2153.
- [10] Vieland L. J. High-temperature phase equilibrium and superconductivity in the system niobium tin // *RCA (Radio Corporation of America) Review (US)*. – 1964. – Т. 25.
- [11] Flükiger R. et al. Microstructure, composition and critical current density of superconducting Nb₃Sn wires // *Cryogenics*. – 2008. – Т. 48. – №. 7-8. – С. 293-307.
- [12] Godeke A. A review of the properties of Nb₃Sn and their variation with A15 composition, morphology and strain state // *Superconductor Science and Technology*.

– 2006. – T. 19. – №. 8. – C. R68.

- [13] Flükiger R. et al. Microstructure, composition and critical current density of superconducting Nb₃Sn wires // *Cryogenics*. – 2008. – T. 48. – №. 7-8. – C. 293-307.
- [14] Flükiger R. et al. The Phase Relationships in Nb₃Sn Wires at Low Temperatures as Detected by Crystallographical (Neutron and X-ray Diffraction) and by Physical [J_c vs. ϵ] Measurements // *Advances in Cryogenic Engineering Materials*. – Springer, Boston, MA, 1982. – C. 361-370.
- [15] Flükiger R. Internal Report #4204, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, Germany, 1987. – C. 1–305.
- [16] Jewell M. C. et al. The Upper Critical Field of Stoichiometric and Off-Stoichiometric Bulk, Binary Nb₃Sn // *AIP Conference Proceedings*. – AIP, 2004. – T. 711. – №. 1. – C. 474-484.
- [17] Flükiger R. et al. Microstructure, composition and critical current density of superconducting Nb₃Sn wires // *Cryogenics*. – 2008. – T. 48. – №. 7-8. – C. 293-307.
- [18] Junod A., Jarlborg T., Muller J. Heat-capacity analysis of a large number of A 15-type compounds // *Physical Review B*. – 1983. – T. 27. – №. 3. – C. 1568.
- [19] Junod A. et al. Chaleur spécifique et transformation martensitique dans le système Nb_{1-x}Sn_x // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1978. – T. 39. – №. 3. – C. 317-328.
- [20] Guritanu V. et al. Specific heat of Nb₃Sn: The case for a second energy gap // *Physical Review B*. – 2004. – T. 70. – №. 18. – C. 184526.
- [21] Arko A. J. et al. de Haas-van Alphen Effect in the High-T_c A 15 Superconductors Nb₃Sn and V₃Si // *Physical Review Letters*. – 1978. – T. 40. – №. 24. – C. 1590.
- [22] Orlando T. P. et al. Critical fields, Pauli paramagnetic limiting, and material parameters of Nb₃Sn and V₃Si // *Physical Review B*. – 1979. – T. 19. – №. 9. – C. 4545.
- [23] Foner S., McNiff Jr E. J. Upper critical fields of cubic and tetragonal single crystal and polycrystalline Nb₃Sn in DC fields to 30 tesla // *Solid State Communications*. – 1981. – T. 39. – №. 9. – C. 959-964.

- [24] Flükiger R. et al. Long-range atomic order, crystallographical changes and strain sensitivity of J_c in wires based on Nb_3Sn and other A15 type compounds // *Advances in Cryogenic Engineering Materials*. – Springer, Boston, MA, 1984. – C. 851-858.
- [25] Foner S., Schwartz B. B. Superconductor materials science: metallurgy, fabrication, and applications // Springer Science & Business Media, 2012. – T. 68. – 969 c.
- [26] Suenaga M. et al. Superconducting critical temperatures, critical magnetic fields, lattice parameters, and chemical compositions of “bulk” pure and alloyed Nb_3Sn produced by the bronze process // *Journal of applied physics*. – 1986. – T. 59. – №. 3. – C. 840-853.
- [27] Paul A., Laurila T., Vuorinen V. Microstructure, diffusion and growth mechanism of Nb_3Sn superconductor by bronze technique // *Superconductor*. – IntechOpen, 2010. – C. 47-68.
- [28] Zeitlin B., Ozeryansky G., Hemachalam K. An overview of the IGC internal tin Nb_3Sn conductor // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1985. – T. 21. – №. 2. – C. 293-296.
- [29] Sharma R. G. Review on the fabrication techniques of A-15 superconductors // *Cryogenics*. – 1987. – T. 27. – №. 7. – C. 361-378.
- [30] Murase S. et al. Properties and performance of the multifilamentary Nb_3Sn with Ti addition processed by the Nb tube method // *IEEE transactions on magnetics*. – 1985. – T. 21. – №. 2. – C. 316-319.
- [31] Mailfert R., Batterman B. W., Hanak J. J. Low temperature structural transformation in Nb_3Sn // *Physics Letters A*. – 1967. – T. 24. – №. 6. – C. 315-316.
- [32] Mailfert R., Batterman B. W., Hanak J. J. Observations related to the order of the low temperature structural transformation in V_3Si and Nb_3Sn // *physica status solidi (b)*. – 1969. – T. 32. – №. 1. – C. K67-K69.
- [33] Shirane G., Axe J. D. Neutron scattering study of the lattice-dynamical phase transition in Nb_3Sn // *Physical Review B*. – 1971. – T. 4. – №. 9. – C. 2957 - 2963.

- [34] Takeda M., Yoshida H., Hashimoto H. Local tetragonality and atomic structure in Nb₃Sn superconductor studied by high resolution electron microscopy // *physica status solidi (a)*. – 1985. – T. 87. – №. 2. – C. 473-482.
- [35] Weber W., Mattheiss L. F. Electronic structure of tetragonal Nb₃Sn // *Physical Review B*. – 1982. – T. 25. – №. 4. – C. 2270.
- [36] Vieland L. J. X-ray investigation of the lattice transformation in single crystal Nb₃Sn // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1972. – T. 33. – №. 3. – C. 581-588.
- [37] Schierner G. et al. Low-temperature transmission electron microscopy study of superconducting Nb₃Sn // *physica status solidi (a)*. – 2010. – T. 207. – №. 8. – C. 1918-1921.
- [38] Vieland L. J., Wicklund A. W. Specific heat and the lattice transformation in Nb₃Sn // *Solid State Communications*. – 1969. – T. 7. – №. 1. – C. 37-39.
- [39] King H. W., Cocks F. H., Pollock J. T. A. Further evidence of the low temperature phase transformation in Nb₃Sn and V₃Si // *Physics Letters A*. – 1967. – T. 26. – №. 2. – C. 77-78.
- [40] Vieland L. J., Cohen R. W., Rehwald W. Evidence for a first-order structural transformation in Nb₃Sn // *Physical Review Letters*. – 1971. – T. 26. – №. 7. – C. 373.
- [41] Wanagel J., Batterman B. W. Crystallographic Study of the Low-Temperature Phase Transformation in V₃Si and Nb₃Sn // *Journal of Applied Physics*. – 1970. – T. 41. – №. 9. – C. 3610-3614.
- [42] Fliikiger R. Martensitic transformations and their effects on superconductivity in A15 superconductors // *Le Journal de Physique Colloques*. – 1982. – T. 43. – №. C4. – C. C4-357-C4-362.
- [43] Chu C. W., Vieland L. J. The superconducting transition temperature and its high-pressure behavior of tetragonal Nb₃Sn // *Journal of Low Temperature Physics*. – 1974. – T. 17. – №. 1-2. – C. 25-29.

- [44] Hoard R. et al. The effect of strain on the martensitic phase transition in superconducting Nb₃Sn //IEEE Transactions on Magnetics. – 1981. – T. 17. – №. 1. – C. 364-367.
- [45] Pietrass B. The influence of mechanical stress on the structural phase transitions in V₃Si and Nb³Sn //physica status solidi (b). – 1975. – T. 68. – №. 2. – C. 553-560.
- [46] Zhou J. et al. Evidence that the upper critical field of Nb₃Sn is independent of whether it is cubic or tetragonal // Applied Physics Letters. – 2011. – T. 99. – №. 12. – C. 122507.
- [47] Bragg W. L., Williams E. J. The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. – 1934. – T. 145. – №. 855. – C. 699-730.
- [48] Dew Hughes D. Superconducting A-15 compounds: A review // Cryogenics. – 1975. – T. 15. – №. 8. – C. 435-454.
- [49] Blaugher R. D. et al. Atomic ordering and superconductivity in A-15 compounds // Journal of Low Temperature Physics. – 1969. – T. 1. – №. 6. – C. 539-561.
- [50] Flukiger R., Paoli A., Muller J. Electronically ‘atypical’ A-15-type compounds based on chromium and molybdenum // Solid State Communications. – 1974. – T. 14. – №. 6. – C. 443-447.
- [51] Sweedler A. R., Cox D. E., Moehlecke S. Neutron irradiation of superconducting compounds // Journal of Nuclear Materials. – 1978. – T. 72. – №. 1-2. – C. 50-69.
- [52] Karkin A. E. et al. Radiation effects in the superconductor Nb₃Sn // physica status solidi (a). – 1976. – T. 38. – №. 2. – C. 433-438.
- [53] Pande C. S. A mechanism for the degradation of superconducting transition temperatures on high energy neutron irradiation in A-15 compounds // Journal of Nuclear Materials. – 1978. – T. 72. – №. 1-2. – C. 83-87.
- [54] Pande C. S., Viswanathan R. Scattering of X-rays in irradiated A15 compounds // Journal of the Less Common Metals. – 1978. – T. 62. – C. 119-126.
- [55] Viswanathan R., Caton R., Pande C. S. Superconductivity in irradiated A-15 compounds at low fluences. I. Neutron-irradiated V₃Si // Journal of Low Temperature Physics. – 1978. – T. 30. – №. 3-4. – C. 503-511.

- [56] Brown B. S. et al. Resistivity and Tc measurements in low temperature irradiated Nb₃Sn and Nb₃Ge // Journal of Nuclear Materials. – 1978. – T. 72. – №. 1-2. – C. 76-82.
- [57] McEvoy Jr J. P., Decell R. F., Novak R. L. Effect of neutron irradiation on critical currents in hard superconductors (Nb₃Sn and NbZr) // Applied Physics Letters. – 1964. – T. 4. – №. 3. – C. 43-45.
- [58] Cullen G. W., Novak R. L. Effect of Neutron-Induced Defects on the Current-Carrying Behavior of Vapor-Deposited Niobium Stannide // Journal of Applied Physics. – 1966. – T. 37. – №. 9. – C. 3348-3352.
- [59] Soell M. et al. Effect of low temperature neutron irradiation on superconducting properties of Nb₃Sn // Physics Letters A. – 1975. – T. 51. – №. 2. – C. 83-84.
- [60] Bett R. The effects of neutron irradiation damage on the superconducting properties of Nb₃Sn // Cryogenics. – 1974. – T. 14. – №. 7. – C. 361-366.
- [61] Sweedler A. R., Schweitzer D. G., Webb G. W. Atomic Ordering and Superconductivity in High-Tc A-15 Compounds // Physical Review Letters. – 1974. – T. 33. – №. 3. – C. 168.
- [62] Schweitzer D. G., Parkin D. M. Threshold effects and large Tc reductions in neutron-irradiated A-15 superconductors // Applied Physics Letters. – 1974. – T. 24. – №. 7. – C. 333-335.
- [63] Parkin D., Sweedler A. Neutron irradiation of Nb₃Sn and NbTi multifilamentary composites // IEEE Transactions on Magnetics. – 1975. – T. 11. – №. 2. – C. 166-169.
- [64] Söll M., Böning K., Bauer H. Influence of disordering by low-temperature neutron irradiation on the superconducting transition temperature of Nb₃Sn // Journal of Low Temperature Physics. – 1976. – T. 24. – №. 5-6. – C. 631-644.
- [65] Francavilla T. L. et al. Neutron irradiation and annealing studies of V₃Ga // Journal of Nuclear Materials. – 1978. – T. 72. – №. 1-2. – C. 203-211.
- [66] Burbank R. D., Dynes R. C., Poate J. M. X-ray study of atomic displacements in Nb₃Sn induced by radiation damage // Journal of Low Temperature Physics. – 1979. – T. 36. – №. 5-6. – C. 573-585.

- [67] Wiesmann H. et al. Superconductivity in irradiated A-15 compounds at low fluences II. Alpha-particle-irradiated Nb₃Sn and Nb₃Ge // Journal of Low Temperature Physics. – 1978. – Т. 30. – №. 3-4. – С. 513-519.
- [68] Ischenko G. et al. Einfluß der Bestrahlung mit hochenergetischen Sauerstoffionen auf die kritische Stromdichte supraleitender Nb₃Sn-Schichten // Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei. – 1972. – Т. 256. – №. 2. – С. 176-184.
- [69] Besslein B. et al. High disorder effects in superconducting Nb₃Sn after heavy ion irradiation at low temperature // Physics Letters A. – 1975. – Т. 53. – №. 1. – С. 49-51.
- [70] Coffey H. T. et al. Effect of Low-Temperature Deuteron Irradiation on Some Type-II Superconductors // Physical Review. – 1967. – Т. 155. – №. 2. – С. 355.
- [71] Bode H. J., Wohlleben K. Enhancement of superconducting critical current density in Nb₃Sn diffusion layers produced by irradiation with protons // Physics Letters A. – 1967. – Т. 24. – №. 1. – С. 25-27.
- [72] Васильев А. Л. и др. О возможном выделении фазы, обогащённой nb, в сверхпроводящем интерметаллиде Nb₃Sn при облучении быстрыми протонами // Краткие сообщения по физике Физического института им. ПН Лебедева Российской Академии Наук. – 2017. – Т. 44. – №. 4.
- [73] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела // Москва: Наука, 1978. – 792 с.
- [74] Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела // Москва: Мир, 1979. – 399 с.
- [75] Hammond C. The basics of crystallography and diffraction // Oxford University Press, 1998. – 320 с.
- [76] Suryanarayana C, Norton G. X-ray diffraction: a practical approach // Springer, 1998. – 273 с.
- [77] Als-Nielsen J., McMorrow D. Elements of Modern X-ray Physics // John Wiley & Sons, 2011. – 432 с.
- [78] Warren B. E. X-ray Diffraction // Courier Dover Publications, 1969 – 381 с.
- [79] Zachariasen W.H. Theory of X-Ray Diffraction in Crystals // Courier Dover Publications, 2004 – 255 с.

- [80] Guinier A. X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies // Courier Dover Publications, 2013 – 378 c.
- [81] Bragg W. H., Bragg W. L. The reflection of X-rays by crystals // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. – 1913. – T. 88. – №. 605. – C. 428-438.
- [82] He B. Two-dimensional X-Ray Diffraction // John Wiley & Sons, 2011. – 426 c.
- [83] Langford J. I., Louer D. Powder diffraction // Reports on Progress in Physics. – 1996. – T. 59. – №. 2. – C. 131.
- [84] Debye P., Scherrer P. Interference on inordinate orientated particles in roentgen light // Physikalische Zeitschrift. – 1916. – T. 17. – C. 277-283.
- [85] Hull A. W. A new method of X-ray crystal analysis // Physical Review. – 1917. – T. 10. – №. 6. – C. 661.
- [86] Pawley G. S. Unit-cell refinement from powder diffraction scans // Journal of Applied Crystallography. – 1981. – T. 14. – №. 6. – C. 357-361.
- [87] Lartigue C., Le Bail A., Percheron-Guegan A. A new study of the structure of LaNi₅D₆. 7 using a modified Rietveld method for the refinement of neutron powder diffraction data // Journal of the Less Common Metals. – 1987. – T. 129. – C. 65-76.
- [88] Le Bail A., Duroy H., Fourquet J. L. Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction // Materials Research Bulletin. – 1988. – T. 23. – №. 3. – C. 447-452.
- [89] Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program // Journal of Applied Crystallography. – 2010. – T. 43. – №. 5-1. – C. 1126-1128.
- [90] Hall M. M. et al. The approximation of symmetric X-ray peaks by Pearson type VII distributions // Journal of Applied Crystallography. – 1977. – T. 10. – №. 1. – C. 66-68.
- [91] Langford J. I. A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function // Journal of Applied Crystallography. – 1978. – T. 11. – №. 1. – C. 10-14.

- [92] Wertheim G. K. et al. Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes // *Review of Scientific Instruments*. – 1974. – T. 45. – №. 11. – C. 1369-1371.
- [93] Caglioti G., Paoletti A., Ricci F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction // *Nuclear Instruments*. – 1958. – T. 3. – №. 4. – C. 223-228.
- [94] Patterson A. L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination // *Physical review*. – 1939. – T. 56. – №. 10. – C. 978.
- [95] Williamson G. K., Hall W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram // *Acta metallurgica*. – 1953. – T. 1. – №. 1. – C. 22-31.
- [96] Stokes A. R., Wilson A. J. C. The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates-I // *Proceedings of the Physical Society*. – 1944. – T. 56. – №. 3. – C. 174 – 181.
- [97] Warren B. E., Averbach B. L. The effect of cold-work distortion on X-ray patterns // *Journal of applied physics*. – 1950. – T. 21. – №. 6. – C. 595-599.
- [98] Rietveld H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement // *Acta Crystallographica*. – 1967. – T. 22. – №. 1. – C. 151-152.
- [99] Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *Journal of applied Crystallography*. – 1969. – T. 2. – №. 2. – C. 65-71.
- [100] Wenk H.R. Preferred Orientation in Deformed Metal and Rocks // Academic press, 1985 – 610 c.
- [101] Metthies S., Lutterotti L., Wenk H. R. Advances in texture analysis from diffraction spectra // *Journal of Applied Crystallography*. – 1997. – T. 30. – №. 1. – C. 31-42.
- [102] Lutterotti L. et al. Combined texture and structure analysis of deformed limestone from time-of-flight neutron diffraction spectra // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – T. 81. – №. 2. – C. 594-600.
- [103] Lutterotti L. et al. Rietveld texture analysis from diffraction images // *Z. Kristallogr. Suppl.* – 2007. – T. 26. – C. 125-130.

- [104] Lonardelli I. et al. Texture analysis from synchrotron diffraction images with the Rietveld method: dinosaur tendon and salmon scale // *Journal of Synchrotron Radiation*. – 2005. – T. 12. – №. 3. – C. 354-360.
- [105] March A. Mathematische Theorie der Regelung nach der Korngestah bei affiner Deformation // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. – 1932. – T. 81. – №. 1-6. – C. 285-297.
- [106] Dollase W. A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model // *Journal of Applied Crystallography*. – 1986. – T. 19. – №. 4. – C. 267-272.
- [107] Darwin C. G. The reflexion of X-rays from imperfect crystals // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. – 1922. – T. 43. – №. 257. – C. 800-829.
- [108] Hamilton W. C. The effect of crystal shape and setting on secondary extinction // *Acta Crystallographica*. – 1957. – T. 10. – №. 10. – C. 629-634.
- [109] Sabine T. M., Blair D. G. The Ewald and Darwin limits obtained from the Hamilton-Darwin energy transfer equations // *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. – 1992. – T. 48. – №. 2. – C. 98-103.
- [110] Werner S. A., Berliner R. R., Arif M. Mathematical methods in the solution of the Hamilton-Darwin and the Takagi-Taupin equations // *Physica B+ C*. – 1986. – T. 137. – №. 1-3. – C. 245-255.
- [111] Pitschke W. et al. Absorption corrections of powder diffraction intensities recorded in transmission geometry // *Journal of applied crystallography*. – 1996. – T. 29. – №. 5. – C. 561-567.
- [112] J.K. Cockcroft. Advanced Certificate in Powder Diffraction on the Web. URL: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/>
- [113] D.M. Toebbens. Diffraction with neutrons // *Материалы летней школы Neutron Scattering Applications to Hydrogen Storage Materials* – Berlin, 2015. – 70 с.

- [114] Ahnfeldt T. et al. $[\text{Al}_4(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)_4(\text{H}_2\text{N-bdc})_3] \cdot x \text{H}_2\text{O}$: A 12-Connected Porous Metal–Organic Framework with an Unprecedented Aluminum-Containing Brick // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – T. 48. – №. 28. – C. 5163-5166.
- [115] Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis // *Satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr*. – Toulouse, France, 1990. – T. 127.
- [116] Larson A. C., Von Dreele R. B. Los Alamos National Laboratory Report No. LA-UR-86-748. – 1987.
- [117] Lutterotti L., Matthies S., Wenk H. R. IUCr: Newsletter of the CPD // *International Union of Crystallography: Chester, England*. – 1999. – T. 21. – C. 14-15.
- [118] Petricek V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: general features // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. – 2014. – T. 229. – №. 5. – C. 345-352.
- [119] Bortolotti M., Lutterotti L., Lonardelli I. ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data // *Journal of Applied Crystallography*. – 2009. – T. 42. – №. 3. – C. 538-539.
- [120] Altomare A. et al. EXPO: a program for full powder pattern decomposition and crystal structure solution // *Journal of Applied Crystallography*. – 1999. – T. 32. – №. 2. – C. 339-340.
- [121] Favre-Nicolin V., Černý R. FOX, free objects for crystallography': a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction // *Journal of Applied Crystallography*. – 2002. – T. 35. – №. 6. – C. 734-743.
- [122] Sayers D. E., Stern E. A., Lytle F. W. New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended x-ray—absorption fine structure // *Physical review letters*. – 1971. – T. 27. – №. 18. – C. 1204.
- [123] Ankudinov A. L. et al. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure // *Physical Review B*. – 1998. – T. 58. – №. 12. – C. 7565.

- [124] Bazin D., Guzzi L., Lynch J. Anomalous wide angle X-ray scattering (AWAXS) and heterogeneous catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – Т. 226. – №. 1-2. – С. 87-113.
- [125] Hodeau J. L. et al. Resonant diffraction // *Chemical reviews*. – 2001. – Т. 101. – №. 6. – С. 1843-1868.
- [126] Зубавичус Я. В., Словохотов Ю. Л. Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70. – №. 5. – С. 429-463.
- [127] Cromer D. T., Liberman D. Relativistic calculation of anomalous scattering factors for X rays // *The Journal of Chemical Physics*. – 1970. – Т. 53. – №. 5. – С. 1891-1898.
- [128] Cromer D. T., Liberman D. A. Anomalous dispersion calculations near to and on the long-wavelength side of an absorption edge // *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*. – 1981. – Т. 37. – №. 2. – С. 267-268.
- [129] Hippert F. et al. *Neutron and X-ray Spectroscopy* // Springer Science & Business Media, 2006. – 566 с.
- [130] Kronig R. L. On the theory of dispersion of x-rays // *Journal of the Optical Society of America and Review of Scientific Instruments*. – 1926. – Т. 12. – №. 6. – С. 547-557.
- [131] Kramers H. A. La diffusion de la lumiere par les atomes // *Atti Cong. Intern. Fisica (Transactions of Volta Centenary Congress) Como*. – 1927. – Т. 2. – С. 545-557.
- [132] Favre-Nicolin V. et al. Multiwavelength anomalous diffraction and diffraction anomalous fine structure to study composition and strain of semiconductor nanostructures // *The European Physical Journal Special Topics*. – 2012. – Т. 208. – №. 1. – С. 189-216.
- [133] Kahn R. et al. Crystal structure study of Opsanus tau parvalbumin by multiwavelength anomalous diffraction // *FEBS letters*. – 1985. – Т. 179. – №. 1. – С. 133-137.

- [134] Hendrickson W. A. Determination of macromolecular structures from anomalous diffraction of synchrotron radiation // *Science*. – 1991. – Т. 254. – №. 5028. – С. 51-58.
- [135] Stragier H. et al. Diffraction anomalous fine structure: A new x-ray structural technique // *Physical review letters*. – 1992. – Т. 69. – №. 21. – С. 3064.
- [136] Cauchois Y., Bonnelle C. Distribution spectrale observee dans une region dabsorption propre du quartz // *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l academie des sciences*. – 1956. – Т. 242. – №. 12. – С. 1596-1599.
- [137] Cauchois Y. Distribution spectrale dans les regions dabsorption propre de divers cristaux // *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l academie des sciences*. – 1956. – Т. 242. – №. 1. – С. 100-102.
- [138] А.П. Менушенков, А.А. Велигжанин, О.В. Гришина. Измерение EXAFS-спектров на станции "Структурное материаловедение" (КЦСИ и НТ) // Москва, НИЯУ МИФИ, 2010. – 135 с.
- [139] А.П. Менушенков, А.А. Ярославцев, Я.В. Зубавичус. Измерение XANES-спектров на станции "Структурное материаловедение" (КЦСИ и НТ) // Москва, НИЯУ МИФИ, 2010. – 135 с.
- [140] Hammersley A. P. et al. Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan // *International Journal of High Pressure Research*. – 1996. – Т. 14. – №. 4-6. – С. 235-248.
- [141] Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *Journal of synchrotron radiation*. – 2005. – Т. 12. – №. 4. – С. 537-541.
- [142] Henke B. L. et al. Low-energy X-ray interaction coefficients: Photoabsorption, scattering, and reflection: E= 100–2000 eV Z= 1–94 // *Atomic data and nuclear data tables*. – 1982. – Т. 27. – №. 1. – С. 1-144.
- [143] Stevenson K. J. Review of OriginPro 8.5 // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Т. 133. - №. 14. – С. 5621.
- [144] 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. – Т. 268. – №. 11-12. – С. 1818-1823.
- [145] И. В. Захарченко и др. Рентгеноструктурное исследование радиационных дефектов в тонких слоях сверхпроводящего соединения Nb_3Sn // В.Ф. Елесин. Воздействие излучения на сверхпроводники. – Москва: Энергоатомиздат, 1983. – С. 87-92.
- [146] Spina T. et al. Correlation Between the Number of Displacements Per Atom and T_c After High-Energy Irradiations of Nb_3Sn Wires for the HL-LHC // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2016. – Т. 26. – №. 3. – С. 1-5.
- [147] Eisterer M. et al. Материалы конференции ‘Radiation Effects in Superconducting Magnets and Materials’ (RESMM’16) - США, 2015.
- [148] Bragg W. H. Studies in radioactivity // Macmillan and Company, limited, 1912. – 196 с.
- [149] Nölscher C., Saemann-Ischenko G. Superconductivity and crystal and electronic structures in hydrogenated and disordered Nb_3Ge and Nb_3Sn layers with A15 structure // Physical Review B. – 1985. – Т. 32. – №. 3. – С. 1519.