

Volume 3 • Number 3 • 2016

ISSN 2312-4334

---

# **East European Journal of Physics**

---



**V.N. Karazin Kharkiv National University Publishing**

ISSN 2312-4334

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

# **East European Journal of Physics**

Volume 3 · Number 3

2016

# East European Journal of Physics

---

EEJP is an international peer-reviewed journal devoted to experimental and theoretical research on the nuclear physics, cosmic rays and particles, high-energy physics, solid state physics, plasma physics, physics of charged particle beams, plasma electronics, radiation materials science, physics of thin films, condensed matter physics, functional materials and coatings, medical physics and physical technologies in an interdisciplinary context.

Published quarterly in hard copy and online by V.N. Karazin Kharkiv National University Publishing.  
ISSN 2312-4334 (Print), ISSN 2312-4539 (Online)

The editorial policy is to maintain the quality of published papers at the highest level by strict peer review.

Approved for publication by the Academic Council of the Karazin Kharkiv National University (October 31, 2016) EEJP registered by the order of Ministry of Education of Ukraine № 747 of 07.13.2015, and is included in the list of scientific specialized editions of Ukraine, which can be published results of dissertations for the degree of doctor and candidate of physical and mathematical sciences.

## Editor-in-Chief

Azarenkov N.A., Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

## Deputy editor

Girka I.O., Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

## Executive Secretary

Girnyk S.A., Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

## Editorial Board

Adamenko I.N., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Akulov V.P., City University of New York, USA

Antonov A.N., Institute of Nuclear Research and Nuclear Energy, Sofia, Bulgaria

Barannik E.A., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Beresnev V.M., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Berezhnoy Yu.A., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Bizyukov A.A., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Bragina L.L. STU Kharkiv Polytechnical Institute, Ukraine

Broda B., University of Lodz, Poland

Budagov Yu.A., Joint Institute of Nuclear Research, Dubna, Russia

Dovbnya A.M., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Dragovich B.G., University of Belgrade, Serbia

Duplij S.A., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Garkusha I.E., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Gofman Yu., Jerusalem College of Technology, Israel

Grekov D.L., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Karnaukhov I.M., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Khodusov V.D., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Kondratenko A.N., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Korchin A.Yu., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Krivoruchenko M.I., Institute for Theoretical and Experimental Physics, Moscow, Russia

Lavrinenko S.D., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Lazurik V.T., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Mel'nik V.N., Institute of Radio Astronomy, Kharkiv, Ukraine

Merenkov N.P., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Neklyudov I.M., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Noterdaeme J.-M., Max Planck Institute for Plasma Physics, Garching, Germany

Nurmagambetov A.Yu., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Onyschenko I.M., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Ostrikov K.N., Plasma Nanoscience Centre Australia, Clayton, Australia

Peletminsky S.V., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Pilipenko N.N., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Radinschi I., Gheorghe Asachi Technical University, Iasi, Romania

Slyusarenko Yu.V., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Smolyakov A.I., University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada

Shul'ga N.F., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Tkachenko V.I., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Voyevodin V.M., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Yegorov O.M., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

## Editorial office

Department of Physics and Technologies, V.N. Karazin Kharkiv National University

Kurchatov av., 31, office 402, Kharkiv, 61108, Ukraine

Tel: +38-057-335-18-33,

E-mail: [eejp@karazin.ua](mailto:eejp@karazin.ua),

Web-pages: <http://periodicals.karazin.ua/eejp> (Open Journal System), <http://eejp.univer.kharkov.ua>

Certificate of State registration No.20644-10464P, 21.02.2014

# East European Journal of Physics

Volume 3

Number 3

2016

---

## REVIWES

- High-Temperature Silicides: Properties and Application** 4  
S.V. Lytovchenko

## ORIGINAL PAPERS

- Novel Fluorescent Near-Infrared Agent For Biomedical Applications** 25  
V. Trusova, G. Gorbenko, T. Deligeorgiev, N. Gadjev

- Self-Consistent Description Of Interacting Phonons In A Crystal Lattice** 35  
Yu.M. Poluektov

- Hydrogen Isotope Retention And Lattice Damage In The Constructive Materials Irradiated With  $H^+/D^+$  Ions** 47  
V.V. Bobkov, L.P. Tishchenko, T.I. Peregon, Yu.I. Kovtunenکو

- Thermal And Epithermal Neutron Generation For Nuclear Medicine Using Electron Linear Accelerator** 64  
V.I. Kasilov, S.P. Gokov, A.N. Dovbnya, S.A. Kalenik, K.S. Kokhnyuk, S.S. Kochetov, A.A. Khomich, O.A. Shopen

- Elimination Of Singularities In Causal Green Functions For Generalized Klein-Gordon And Dirac Equations On Light Cone** 73  
Yu.V. Kulish

- Accounting Of The Elasticity Modules Anisotropy In Hsp Metals For X-Ray Investigations Of Dislocation Structure** 84  
D.G. Malykhin

- Regularities Of Investigation Of Mechanical Properties Of Tvel Covers From Zr-1%Nb Alloys In Longitudinal And Transverse Directions** 88  
L.S. Ozhigov, V.I. Savchenko, A.S. Mitrofanov, Y.A. Krainyuk, S.V. Shramchenko, P.N. Vjugov, A.P. Redkina

- About The Values Of The Stray Environment Fields-To-Toroidal-Coil Magnetic Field Ratio In The Uragan-2m Torsatron** 92  
G.G. Lesnyakov, A.N. Shapoval

PACS: 07.20.KA, 81.05.MH

## HIGH-TEMPERATURE SILICIDES: PROPERTIES AND APPLICATION

**S.V. Lytovchenko***V.N. Karazin Kharkiv National University**4 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine**E-mail: [s.lytovchenko@karazin.ua](mailto:s.lytovchenko@karazin.ua)*

Received September 1, 2016

The overview presents a historic retrospective and current state of research of structure, properties and application of high-temperature silicide materials in science and engineering. These materials, particularly construction and functional materials based on or involving silicide refractory metals, are a most important alternative class of materials which adequately complete with special alloys, intermetallic metals, and ceramics that are traditionally used at high (above 1500°C) temperatures in oxidizing and other aggressive environments. The paper analyzes the data available on constitutional diagrams, particularly on molybdenum-silicon and tungsten-silicon systems. Also, it shows differences in descriptions of diagrams given by different authors and considers some crystallochemical and physical properties of some high-temperature silicides. The paper reviews areas of application of high-temperature silicide materials of various types (layered and multiple-phase composites, consolidated powders, film structure, three-dimensional materials), and presents details of the challenges encountered in the process of creation and application of high-temperature protecting silicide coatings, as well as possible ways to improve their performance. It is noted that lack of unified approach to presentation and correlation of research results as well as to description of real performance of materials is a substantial problem in creating new high-temperature silicide materials.

**KEY WORDS:** high-temperature silicides, silicon, refractory materials, coatings, oxidation

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СИЛИЦИДЫ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

**С.В. Литовченко***Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина**площадь Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина*

В обзоре изложены историческая ретроспектива и современное состояние исследований структуры, свойств и применения в науке и технике высокотемпературных силицидных материалов. Данные материалы, в частности, конструкционные и функциональные материалы на основе или с использованием силицидов тугоплавких металлов, являются важнейшим альтернативным классом материалов, составляющим достойную конкуренцию специальным сплавам, интерметаллидам, керамикам, традиционно используемым при высоких (свыше 1500 °С) температурах в окислительных или других агрессивных средах. Проанализированы известные данные по диаграммам состояния, в частности, систем молибден – кремний и вольфрам – кремний. Указаны различия в описаниях диаграмм разных авторов, рассмотрены некоторые кристаллохимические и физические свойства некоторых высокотемпературных силицидов. Перечислены сферы использования высокотемпературных силицидных материалов разного типа (слоистых и многофазных композитов, консолидированных порошков, пленочных структур, объемных материалов). Более подробно изложены проблемы создания и использования высокотемпературных защитных силицидных покрытий, а также возможные пути повышения их эксплуатационных характеристик. Отмечается, что существенной проблемой при создании новых высокотемпературных силицидных материалов является отсутствие единого подхода к представлению и сопоставлению научных результатов, а также описанию реальных эксплуатационных характеристик материалов.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** высокотемпературные силициды, кремний, тугоплавкие металлы, покрытия, окисление

## ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ СИЛІЦИДИ: ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

**С.В. Литовченко***Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна**майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна*

В огляді викладено історичну ретроспективу і сучасний стан досліджень структури, властивостей та застосування в науці і техніці високотемпературних силіцидних матеріалів. Ці матеріали, зокрема, конструкційні та функціональні матеріали на основі або з використанням силіцидів тугоплавких металів, є найважливішим альтернативним класом матеріалів, що становлять гідну конкуренцію спеціальним сплавам, інтерметалідам, керамікам, які традиційно використовують при високих (понад 1500 °С) температурах в окислювальних або інших агресивних середовищах. Проаналізовано відомі дані про діаграми стану, зокрема, систем молибден – кремній і вольфрам – кремній. Відзначені відмінності описів діаграм різних авторів, розглянуті деякі кристалохімічні та фізичні властивості деяких високотемпературних силіцидів. Перелічені сфери використання високотемпературних силіцидних матеріалів різного типу (шаруватих і багатозональних композитів, консолидованих порошків, плівкових структур, об'ємних матеріалів). Докладніше викладені проблеми створення та використання високотемпературних захисних силіцидних покриттів, а також можливі шляхи покращення їхніх експлуатаційних характеристик. Відзначається, що суттєвою проблемою при створенні нових високотемпературних силіцидних матеріалів є відсутність єдиного підходу до подання та співставлення наукових результатів, а також опису реальних експлуатаційних характеристик матеріалів.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** високотемпературні силіциди, кремній, тугоплавкі метали, покриття, окислення

Важнейшие технологические достижения последних десятилетий были бы невозможны без использования новых кристаллических материалов с требуемым комплексом свойств. Обеспечение соответствия между свойствами материалов, применяемых в узлах, механизмах, конструкциях, и все более сложными условиями их работы является сегодня одной из наиболее существенных проблем технологического прогресса.

Создание новых материалов или обеспечение недостижимых ранее эксплуатационных характеристик у известных материалов невозможно без знания и понимания фундаментальных положений физики твердого тела, лежащих в основе реализуемых механизмов структурно-фазовых превращений и закономерностей образования связей в материаловедческой цепи «состав – структура – свойства».

Современный уровень и тенденции дальнейшего развития материального производства, особенно с учетом повышения роли экономических факторов, обуславливают необходимость разработки новых эффективных твердотельных материалов и подтверждают перспективность (а зачастую - неотъемлемость) подхода, базирующегося на оптимизации материалов и их все более углубляющейся специализации для конкретного функционального назначения в том или ином технологическом процессе. Высказанное в полной мере относится и к разнообразным твердотельным материалам, получаемым кристаллизацией, реакционной диффузией, отжигом конденсатов или консолидацией ингредиентов.

Дальнейшее развитие ряда отраслей промышленности, таких как металлургия, энергетика, связь, машиностроение, приборостроение, химия, производство огнеупорных и других керамических материалов, предполагает расширение сфер применения разнообразных функциональных и конструкционных композиционных материалов, позволяющих эффективно решать технические и технологические задачи.

В настоящее время внедрение многих современных прогрессивных технологий требует от материаловедов создания новых и усовершенствования известных материалов, которые были бы в состоянии сохранять приемлемые эксплуатационные характеристики в условиях постоянно растущих требований производства и экстремального уровня разрушающих воздействий. Большинство применяемых сегодня металлических и неметаллических материалов, в том числе и высокотемпературных, должны объединять в себе ряд особых физико-механических и химических свойств. Эти свойства, с одной стороны, должны обеспечивать противодействие разрушающим внешним факторам, а, с другой стороны, могут иметь взаимоисключающее действие. Поскольку возможности традиционных материалов по уровню многих характеристик практически исчерпаны, усилия исследователей направлены на поиск нетрадиционных решений, одним из которых является применение пространственно-неоднородных объектов, таких как композиты [1], пленочные структуры [2], слоистые материалы, сформированные подложками с требуемыми конструкционными характеристиками и наружными функциональными покрытиями различного назначения [3, 4], дисперсные системы и сплавы [5]. Потенциальные возможности пространственно-неоднородных материалов могут быть расширены за счет определения оптимальных характеристик структуры и состава, выяснение которых невозможно без полного изучения факторов и механизмов как вызывающих деградацию структуры объектов, так и способствующих ее стабильности.

Конструкционные и функциональные материалы на основе или с использованием силицидов тугоплавких металлов являются важнейшим альтернативным классом материалов, составляющим достойную конкуренцию специальным сплавам, интерметаллидам, керамикам, традиционно используемым при высоких (свыше 1500 °С) температурах в окислительных или других агрессивных средах [6]. При изучении этих материалов много внимания было уделено построению и изучению фазовых диаграмм, технологиям синтеза как порошковых силицидов, так и силицидных покрытий, механизмам, термодинамике и кинетике образования и роста фаз, определению высокотемпературных свойств материалов, в первую очередь жаро- и термостойкости, коррозионной стойкости силицидных материалов и возможности ее улучшения, практическому применению силицидов в различных областях науки, техники и промышленности [7, 8].

К сожалению, потенциальные возможности высокотемпературных силицидных материалов, в первую очередь стойкость при предельно высоких температурах, сегодня реализованы далеко не в полной мере, что обусловлено недостаточной изученностью физических процессов, происходящих при синтезе и использовании материалов. В связи с этим проблема создания новых и усовершенствования известных материалов на основе или с использованием таких силицидов по-прежнему является актуальной.

Техническая реализация природного потенциала силицидных материалов предполагает углубленное изучение как строения многофазных и многокомпонентных материалов, так и процессов, происходящие в них в условиях комплексного воздействия ряда внешних разрушающих факторов - температуры, механических нагрузок, коррозии в различных средах, давления, облучения и др.

Нахождение надежной взаимосвязи между составом и структурой материала, с одной стороны, и его эксплуатационными характеристиками в определенных условиях, с другой стороны, позволит решить важные научные и прикладные задачи, связанные с созданием силицидных материалов с регулируемым составом и структурой, с обоснованным выбором требуемого структурно-фазового состояния материала, с его оптимизацией для определенных конкретных эксплуатационных условий и разработкой рациональных технологических приемов реализации такого состояния.

Цель работы – описание физико-химических характеристик высокотемпературных силицидов тугоплавких металлов (молибдена, вольфрама и др.), анализ сфер их применения в науке и технике, достижений в создании

композиций с высокотемпературными защитными покрытиями и функциональных высокотемпературных материалов для электронагревательных элементов.

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СИЛИЦИДОВ**

К высокотемпературным силицидам в первую очередь относятся соединения кремния с переходными тугоплавкими металлами. Эти материалы не относятся к фазам внедрения, поскольку сравнительно крупные атомы кремния не могут внедряться в межатомные промежутки простых решеток металлов. Силициды в основном образуются при замещении металлических атомов атомами кремния и формировании сложных кристаллических структур в виде графитоподобных сеток. Для силицидов характерны слоистые структуры с довольно резкими разделениями слоев из атомов металла и атомов кремния, что облегчает сдвиговое деформирование и ухудшает сопротивление ползучести при повышенных температурах [9-10].

Важнейшими достоинствами таких материалов являются высокие жаро- и термостойкость, приемлемые механические характеристики в широком температурном интервале, возможность регулирования электрических свойств. Высокотемпературные силициды в большинстве своем достаточно тверды и прочны, имеют температуры плавления выше 1500 °С, сравнительно стойки по отношению к действию воды, устойчивы в кислых средах, разлагаются щелочами. Особо важным свойством высокотемпературных силицидов является устойчивость к окислению на воздухе при высоких температурах, что объясняется их способностью к пассивации и формированию поверхностной окисной пленки, характеристики которой определяют защитные свойства [11].

Первые работы по получению высокотемпературных силицидов тугоплавких металлов относятся к началу XX века [12], когда были синтезированы дисилициды молибдена, вольфрама, тантала, а целенаправленные исследования фазовых диаграмм кремния с тугоплавкими металлами, начатые в середине XX века [13-14], продолжают и в веке XXI-м [15, 16]. Необходимо отметить, что при общем сходстве данных разных исследователей на публикуемых диаграммах по-прежнему весьма много различий (рис. 1 - 2).

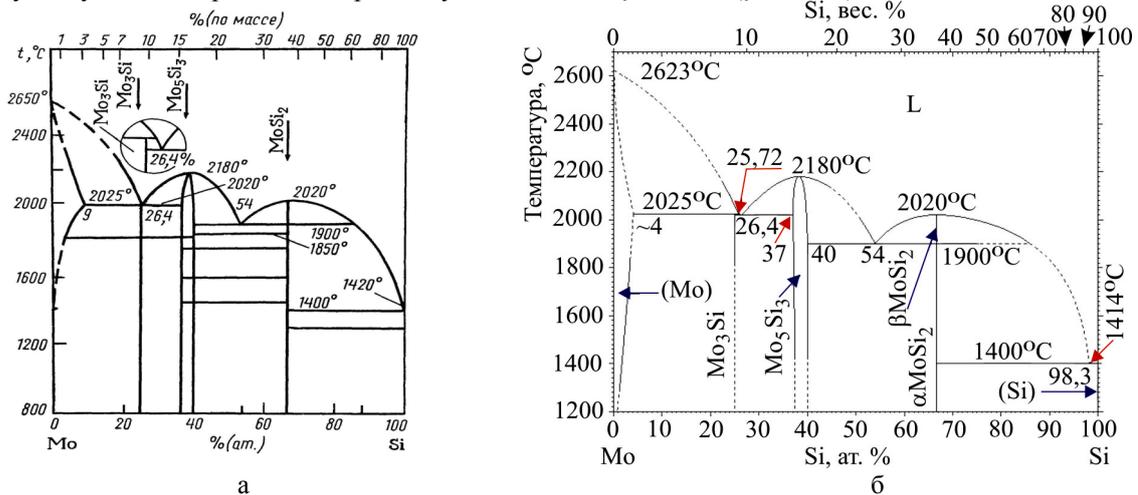


Рис. 1. Фазовая диаграмма Si – Mo: а - [11], б - [17].

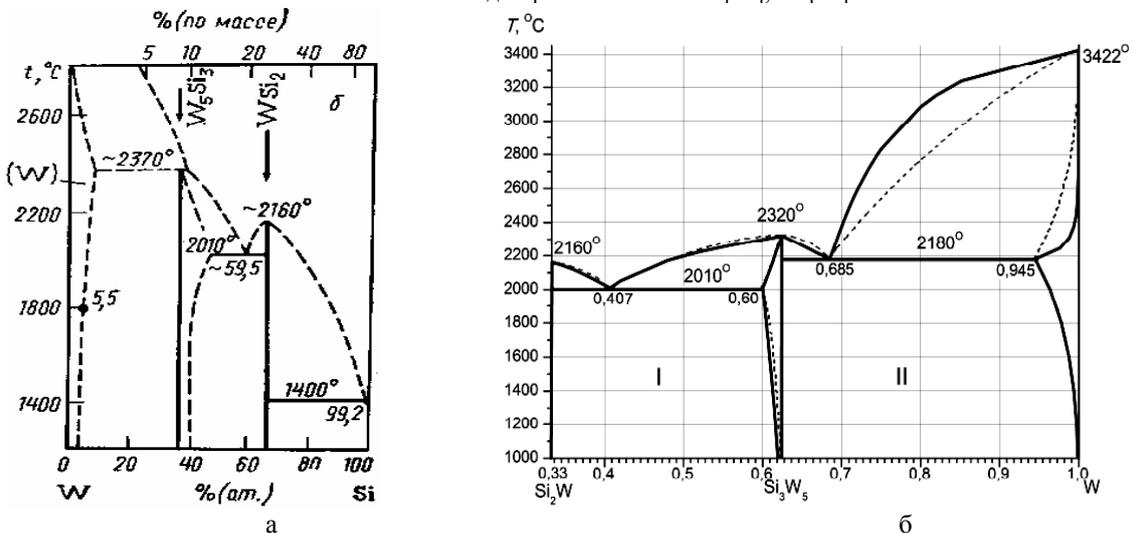


Рис. 2. Фазовая диаграмма Si – W: а - [18], б - уточненный участок: пунктирные линии - эксперимент [18, 19]; сплошные линии – расчетные данные [20].

На диаграммах приводятся различные температуры плавления компонентов и соединений, различные по-

казатели растворимости и другие показатели [11, 17-20]. Сказанное относится не только к приведенным на рисунках системам, но и к другим (Si – Ti, Si – Ta и др.).

В системах кремний – тугоплавкий металл имеется ряд промежуточных соединений, количество которых различно: два у W, три у Mo, Nb, V, от четырех до семи (у Ta, Ti, Zr, Hf). В большинстве систем есть небольшие области ограниченного твердого раствора кремния в соответствующем металле [11]. Нонвариантные равновесия между промежуточными фазами чаще всего представлены эвтектиками, а иногда – перитектиками (например, в системе Si – Mo, рис. 1). Силицидные соединения могут плавиться как конгруэнтно (например,  $MoSi_2$ ,  $WSi_2$ ,  $Mo_5Si_3$ ,  $W_5Si_3$ ) так и неконгруэнтно (например,  $Mo_3Si$ ).

По своему виду фазовая диаграмма вольфрам – кремний (рис. 2) близка к диаграмме молибден – кремний (рис. 1), только в отличие от нее на равновесной фазовой диаграмме вольфрам – кремний имеются всего два промежуточных соединения – дисилицид вольфрама  $WSi_2$  и низший силицид – фаза  $W_5Si_3$ . Также на диаграмме есть область ограниченного твердого раствора на основе вольфрама и эвтектики между отдельными фазами.

Некоторые данные по структуре и свойствам силицидов W и Mo представлены в таблицах 1 – 6.

Таблица 1.

Кристаллохимические характеристики силицидов молибдена [21]

Соединение	Сингония	Параметры решетки, нм			Плотность рентгеновская, г/см <sup>3</sup>
		a	c	c/a	
$Mo_3Si$	Куб.	0,489	-	-	8,968
$Mo_5Si_3$			Тетр.	0,9642	8,213
$\alpha$ - $MoSi_2$	Тетр.	0,3202	0,7852	2,452	6,267
$\beta$ - $MoSi_2$	Гекс.	0,4642	0,6529	1,406	6,26

Авторы [22] полагают, что высокотемпературный гексагональный дисилицид молибдена ( $\beta$ - $MoSi_2$ ) является метастабильной фазой по отношению к тетрагональному ( $\alpha$ - $MoSi_2$ ). По данным авторов [23] образование высокотемпературного гексагонального дисилицида молибдена не является результатом аллотропического превращения  $\alpha$ - $MoSi_2$ , а инициируется примесями в материале. В дисилициде молибдена связь между атомами Mo и Si гораздо сильнее, чем между атомами Si и Si (см. табл. 2, 3) [24].

Таблица 2

Энергия разрушения  $MoSi_2$  (001) по двум различным парам атомных плоскостей

Разрушение по паре атомов	Mo- Si	Si-Si
Без релаксации энергии (Дж/м <sup>2</sup> )	7,266	4,733
С релаксацией энергии (Дж/м <sup>2</sup> )	7,053	4,639

Таблица 3

Поверхностная энергия (E) и плотность упаковки (S) на некоторых поверхностях  $MoSi_2$  с низкими индексами Миллера

Свойства	(110)	(001)	(100)
E (Дж/м <sup>2</sup> ), без релаксации	2,261	2,367	2,779
E (Дж/м <sup>2</sup> ), с релаксацией	2,185	2,320	2,657
S (атом/Å <sup>2</sup> )	0,168	0,097	0,119

Таблица 4.

Структурные типы силицидов вольфрама [11]

Силицид	Si, масс. %	Пространственная группа	Сингония	Период решетки, нм	
				a	c
$WSi_2$	26,59	I4/mmm - $D_{4h}^{17}$	Тетр.	0,3211	0,7868
$W_5Si_3$	8,40	I4/mcm - $D_{4h}^{18}$	Тетр.	0,9605	0,4964
$W_5Si_3$	8,40	P6 <sub>3</sub> /mcm - $D_{6h}^3$	Гекс.	0,719	0,485

По классификации, предложенной автором работы [25], силициды вольфрама и молибдена (кроме соединения  $Mo_3Si$ ) относятся к группе силицидов со сложными структурами. Такие структуры образуются в ходе процессов замещения атомов, сопровождающихся коренной перестройкой решетки металла и образованием структурных элементов из атомов кремния. Данную группу можно разделить на составляющие, характеризующиеся такими элементами [11]: изолированными атомами кремния; изолированными парами атомов кремния; плотнейшими слоями из атомов кремния и металла; цепочками атомов кремния; слоями из атомов кремния и металла; каркасами из атомов кремния; тетраэдрами из атомов кремния.

Низший силицид молибдена  $Mo_3Si$  (а также некоторые соединения из других систем, например,  $V_3Si$ ) относят к группе силицидов с металлическими структурами [11], которые образуются при замещении атомов металла атомами кремния без существенной перестройки исходной решетки. Дополнительным условием возможности такого замещения является сравнительная близость атомных радиусов элементов ( $r_{Si} / r_{Me} \geq 0,84 \div 0,85$ ).

Наглядным подтверждением отмеченного выше существенного различия данных разных авторов по характеристикам силицидов является табл. 5, где представлены сведения об эвтектических равновесиях в системе

Si – W, взятые из разных источников.

Таблица 5.

Эвтектические равновесия в системе Si – W

Участвующие фазы	содержание Si, ат. %	T, °C	Источник
Si - WSi <sub>2</sub>	0,8	1390	[26]
	0,8	1400 ± 20	[18]
WSi <sub>2</sub> - W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	53	2010	[26]
	59,3	2010	[15, 27]
	59,5	1940 ± 20	[11]
W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> - W	31,5	2180	[26]
	36	2370	[18]
	32	2085	[27]
	21,5	2210	[28]

Таблица 6.

Свойства силицидов молибдена [11, 29] и вольфрама [11, 30]

Свойства	Mo <sub>3</sub> Si	Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	MoSi <sub>2</sub>	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	WSi <sub>2</sub>
Содержание Si, мас. %	9,18	14,94	36,88	8,39	26,59
Температура плавления, °C	2025	2180	2020	2320	2020
Теплота образования -H <sup>0</sup> <sub>298</sub> , кДж/моль	102,6	94,6	54,4	193,4	93,8
КТР, α·10 <sup>6</sup> , град <sup>-1</sup> (20-1070 °C)	3,4 - 6,5	4,3 - 6,7	8,25 - 9,2	-	6,25 - 9,6
Удельное сопротивление, ρ·10 <sup>8</sup> Ом м	21,6	46,7	21,6	93	12,5 - 16,7
Термо э.д.с., S·10 <sup>6</sup> , В/град	- 1,0	2,0	- 3,0	-	0,2
Модуль Юнга ·10 <sup>12</sup> , Па	30,90±0,98	-	44,14± 0,49	-	0,22 - 0,229
Модуль сдвига ·10 <sup>4</sup> , Па	96138	1029890	137293	-	-

Таблица 7.

Кристаллохимические характеристики силицидов системы Ti-Si

Соединение	Пространственная группа	Сингония	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
TiSi <sub>2</sub>	Fddd – D <sup>24</sup> <sub>2h</sub>	Орторомб.	0,8267	0,48	0,85505	[32]
			0,8252	0,478	0,854	[11]
TiSi	Cmmm	Орторомб.	1,874	0,7081	0,3596	[11, 32]
TiSi	Pmna - D <sup>16</sup> <sub>2h</sub>	Орторомб.	0,6544	0,3638	0,4997	[32]
			0,6531	0,3631	0,4897	[11]
Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	Pbnm – D <sup>16</sup> <sub>2c</sub>	Ромбич.	0,6645	0,6506	1,269	[11]
Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	P41212 – D <sup>4</sup> <sub>4h</sub>	Тетрагон.	0,6702		1,2174	[33]
			0,7133		1,2997	[13]
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	P63/mcm – D <sup>3</sup> <sub>6h</sub>	Гексагон.	0,7461		0,5151	[32]
			0,7465		0,5162	[11]
Ti <sub>3</sub> Si	P42/n – C <sup>4</sup> <sub>4h</sub>	Тетрагон.	1,039		0,517	[11, 32]

Таблица 8.

Свойства силицидов титана [11]

Свойства	Ti <sub>3</sub> Si	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	TiSi	TiSi <sub>2</sub>
Содержание Si, % (по массе)	16,35	26,0	36,99	54,00
Плотность рентгеновская, кг/м <sup>3</sup>	-	43200	42100	43900
Температура плавления (распада), °C	1170	2130	1570	1500
Теплота образования -H <sup>0</sup> <sub>298</sub> , кДж/моль	-	572 - 665	129 - 179	134 - 199
КТР, α·10 <sup>6</sup> , град <sup>-1</sup> (20-1070 °C)	-	11,0	8,8	12,5
Сопротивление, ρ·10 <sup>6</sup> Ом м		55 - 206	48 - 63	17 - 51
Микротвердость (при 0,98 Н), Па		9671	10192	6062 - 8534

Примером системы с большим количеством промежуточных соединений может быть система Ti-Si, в которой известно существование пяти соединений: Ti<sub>3</sub>Si, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, TiSi, TiSi<sub>2</sub> [11]. При этом, силицид Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> существует в ромбической и гексагональной формах, а TiSi – в двух ромбических модификациях (табл. 7). Еще

одним важным отличием (присущим и другим металлам IVa группы – цирконию и гафнию) является то, что в системе имеются фазы ( $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_5Si_4$ ) с температурами плавления, превышающими температуры плавления образующих систему элементов.

Некоторые физические свойства силицидов титана приведены в таблице 8.

При достаточно долговременной термической обработке системы Ti–Si экспериментально зафиксировать силицидную фазу  $Ti_5Si_3$  не удалось. Вероятнее всего это связано со скоротечностью образования этого соединения и его быстрой трансформацией в фазу TiSi [31].

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СИЛИЦИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ НАУКИ И ТЕХНИКИ

На протяжении XX века интерес к силицидным материалам то угасал, то вновь возникал в зависимости от развития научно-технического прогресса.

Показательным в этом отношении является дисилицид молибдена – высокотемпературный силицид, которому было уделено наибольшее внимание исследователей [34-36]. Схематическая история основных достижений исследования  $MoSi_2$  в XX веке приведена на рис. 3.

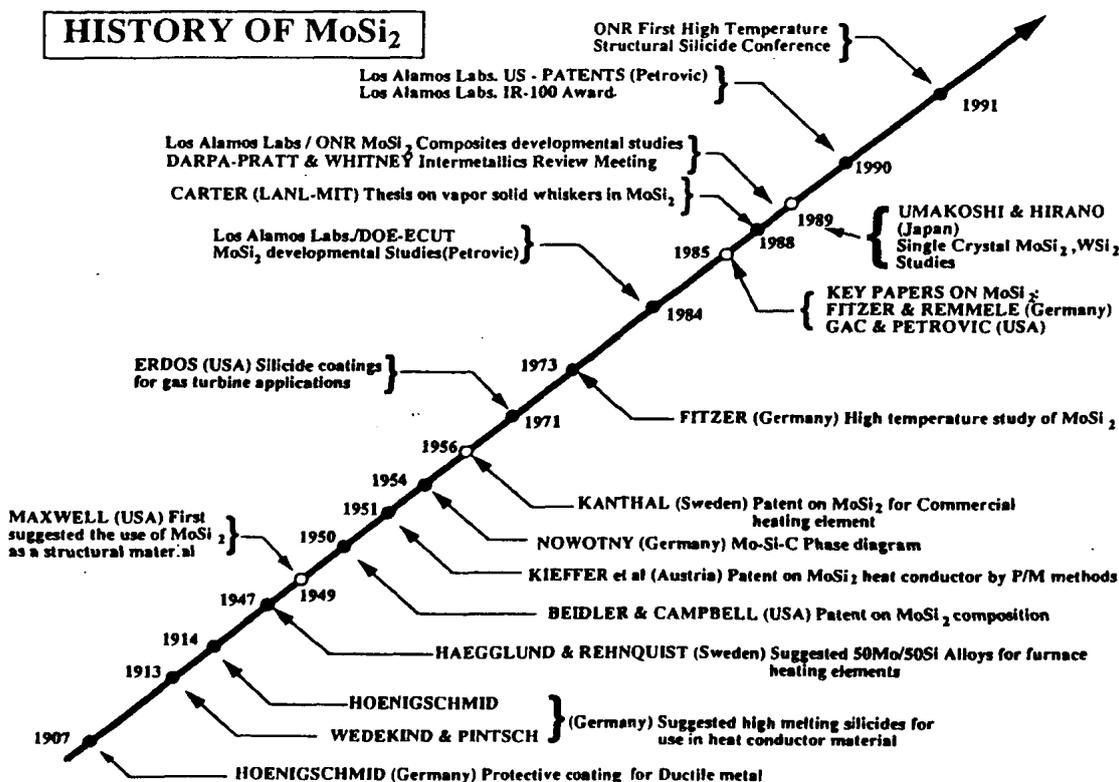


Рис. 3. Основные этапы и достижения в исследовании дисилицида молибдена и материалов на его основе в XX веке [36].

В первое время после получения (после 1907 г.) дисилицид молибдена рассматривался как материал для защиты от высокотемпературной коррозии пластичных металлов.

Только по прошествии 40 лет с момента синтеза дисилицида молибдена произошел качественный скачок в исследованиях: в 1947 г. был получен материал 50 вес.% Mo + 50 вес. % Si [37], а в 1949 г. Максвелл показал возможность применения дисилицида молибдена в качестве высокотемпературного конструкционного материала [38]. В 1956 г. на основе этого материала был создан первый промышленный электрический нагревательный элемент (фирма Kanthal, Швеция) [39], примерно в то же время появились первые работы по силицидным композитам [40, 41], по изучению и построению фазовых диаграмм силицидов [13-14, 19, 42, 43]. В 50 – 60-х годах XX столетия появились работы по высокотемпературным силицидным покрытиям для защиты тугоплавких металлов от высокотемпературной газовой коррозии [44-46] и для защиты лопаток газотурбинных двигателей [47]. Несколько позже вышли публикации по высокотемпературным прочным композитам на основе  $MoSi_2$ , [48, 49] в частности с добавками алюминия [50, 51], оксида алюминия [52] и карбида кремния [53].

К настоящему времени силициды тугоплавких металлов, в частности, молибдена, вольфрама и др., нашли применение в различных сферах науки и техники в качестве (рис. 4): конструкционных материалов для получения изделий специального назначения [54, 55], матричных или армирующих составляющих композиционных материалов [56, 57], консолидированных материалов для изготовления высокотемпературных изделий [58, 59], материалов основы защитных высокотемпературных покрытий [60-62], тонких пленочных и слоистых материа-

лов для электроники и приборостроения [63-65]. По всем перечисленным типам силицидных материалов ведутся достаточно активные работы по улучшению свойств и усовершенствованию технологий. Очередной всплеск интереса к силицидным материалам в последние 10 – 20 лет во многом связан с расширением сфер применения этих материалов, а также новыми технологическими возможностями как исследовательской аппаратуры, так и установок по синтезу и модифицированию материалов. Особенностью этого периода являются исследования свойств силицидных материалов при предельно высоких температурах (предплавильных температурах) [66] и тенденция перехода от универсальности материалов к их четко очерченной специализации, что требует дополнительных работ по оптимизации технологий для управления структурно-фазовым состоянием материалов с целью получения конкретного специфического силицидного материала для конкретных эксплуатационных условий.

Основными вариантами использования высокотемпературных силицидных материалов в кислородосодержащих средах являются:

- жаро- и термостойкие высокотемпературные силицидные покрытия различного фазового состава и структуры, получаемые разнообразными технологиями, чаще всего реакционной диффузией, сегодня наиболее распространены покрытия, состоящие в основном из дисилицида молибдена, в последнее время активизируется использование многофазных и многоэлементных покрытий [67, 68];
- компактированные изделия на основе  $\text{MoSi}_2$  или его смеси с другими соединениями (дисилицидом вольфрама, карбидами, боридами и др.), получаемые методами порошковой металлургии.

Использование силицидов в технологии изготовления полупроводниковых приборов и интегральных схем является сравнительно новой сферой реализации их уникальных свойств, в данном случае и электрических. Наряду с широким применением силицидов благородных металлов (Pt, Pd), никеля, дисилицида титана  $\text{TiSi}_2$  силициды тугоплавких металлов ( $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ ) также используются в таких технологиях

Пленки тугоплавких металлов недостаточно устойчивы к высокотемпературной обработке в окисляющих средах, а также к воздействию химических реактивов, обычно применяемых при изготовлении интегральных схем. Силициды тугоплавких металлов лишены перечисленных недостатков и поэтому более перспективны в технологии производства интегральных схем.

В последнее время силициды заменяют поликристаллический кремний при производстве МОП-схем, поскольку удельное сопротивление  $\text{WSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{TiSi}_2$  на порядок ниже аналогичной величины поликристаллического Si, и силициды могут окисляться до образования непрерывного изолирующего слоя  $\text{SiO}_2$ .

Молибден и вольфрам традиционно считаются достаточно неудобными материалами при изготовлении приборов. Это объясняется большим различием коэффициентов термического расширения этого металла и кремния, что приводит к образованию микротрещин или отслаиванию. Тем не менее, дисилициды молибдена и вольфрама используются в разработках запоминающих устройств и других элементов. Высота барьера Шоттки между этими металлами и кремнием относительно низкая (~ 0,55-0,67 эВ) [69], а наиболее легкоплавкая эвтектика согласно равновесной диаграмме состояния все же достаточно высокотемпературна, именно поэтому дисилицид молибдена представляет собой интерес в силовых приборах, где имеют место высокие температуры. Отмечу, что в задачи данного обзора не входило изложение и анализ свойств тонкопленочных силицидов как объектов электронных материалов, и эти вопросы мною не рассматривались. По данному вопросу в специальной литературе содержится очень много информации.

### ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СИЛИЦИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛАХ

Тугоплавкие металлы и сплавы на их основе, характеризующиеся высокой прочностью и другими благоприятными физико-механическими и химическими свойствами в широком интервале температур, традиционно используют в качестве конструкционных материалов в различных областях науки и техники [70-71]. Современному развитию технологий присуще постоянное ужесточение условий эксплуатации материалов, которые могут подвергаться одновременному комплексному воздействию таких разрушающих факторов как высокая температура, знакопеременные напряжения, химически активная или агрессивная среда, давление, радиация. В связи с этим применяемые в высокотемпературной технике материалы должны соответствовать все более строгим критериям [72, 73].

Потенциал практического использования тугоплавких металлов и сплавов резко сокращает коррозия. Несмотря на большое количество исследований по защите материалов от коррозии [74, 75], технологический прогресс нуждается в новых методах защиты от разрушения в химически активных средах. Это является следствием повышения требований (эксплуатационных, экологических, экономических и др.) к средствам и технологиям защиты от коррозии, обострением проблем обеспечения сырья при изготовлении материалов и другими факторами.

Одним из наиболее перспективных направлений борьбы с коррозией является создание слоистых композиционных структур [76], содержащих на поверхности материалов специальные функциональные покрытия, которые противодействуют разрушающему воздействию окружающей среды и не ухудшают существенных эксплуатационных свойств [60, 77]. Попытки учесть максимально возможное количество существенных факторов, определяющих эксплуатационные свойства материалов с покрытиями, привело к весоному расширению

классов и типов покрытий, а также методов их формирования [61, 78]. Отмечу, что по технологичности и экономичности диффузионные покрытия, получаемые различными вариантами химико-термической обработки (ХТО), по-прежнему являются наиболее приемлемым вариантом и занимают ведущие позиции [21, 79].

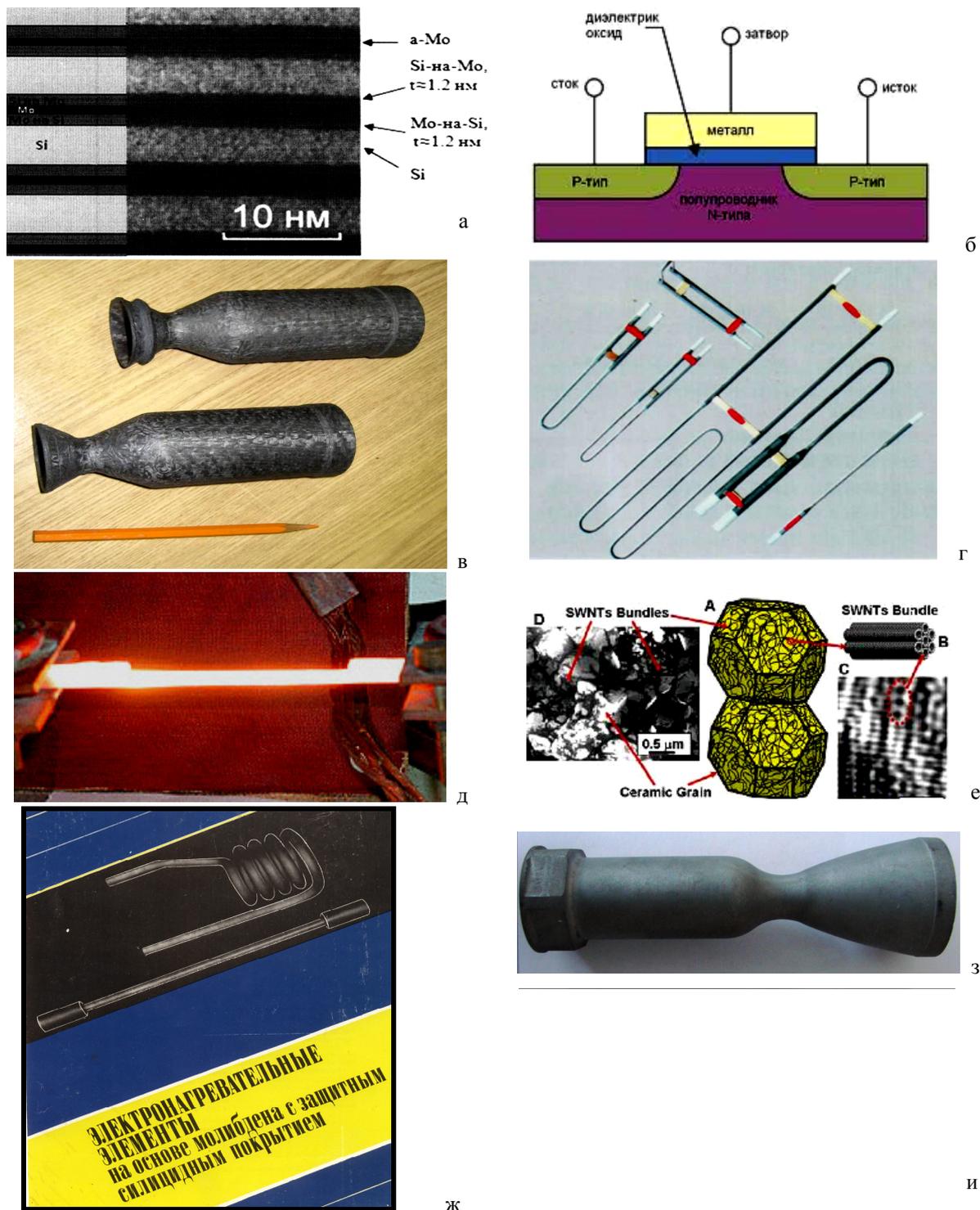


Рис. 4. Сферы применения высокотемпературных силицидов:

тонкопленочные системы для рентгеновских зеркал (а) и электроники (б); конструкционные материалы для специальных изделий (в) и нагревательных элементов (г); композиционные силициды для нагревателей, состав  $(Mo, W)_5Si_3 + (Mo, W)Si_2 + SiC$  (д), силицид, упрочненный углеродными нанотрубками (е), изделия с толстослойными силицидными покрытиями – электронагреватели (ж), сопла и камеры сгорания (з), арматура для разлива цветных металлов (и)<sup>1</sup>

<sup>1</sup> а...е – иллюстрации из открытых источников интернета, ж...и – иллюстрации автора

Функциональные покрытия на основе или с использованием силицидов являются важнейшим классом материалов для защиты тугоплавких металлов от высокотемпературной газовой коррозии [60, 61]. Высокая огнеупорность, жаростойкость и термостойкость силицидов позволяют использовать их в качестве основной или неотъемлемой составной части композиционных материалов, эксплуатируемых в различных высокотемпературных устройствах и технологических процессах в окислительных атмосферах вплоть до температур 1600 - 2000 °С [80, 81]. Различные аспекты зарождения и эволюции композитов с силицидными покрытиями, их свойств и изменение последних при определенных условиях по-прежнему активно исследуют [82-84].

Жаростойкость силицидных покрытий в окислительных средах объясняется их способностью к пассивированию за счет формирования поверхностной окисной пленки. Качество этой пленки - ее сплошность, плотность, малый коэффициент диффузии кислорода и способность к самозалечиванию - определяют защитные свойства силицидных покрытий [21, 60, 61, 77]. Существенное значение имеет также способ нанесения покрытия.

подавляющее большинство работ по изучению функциональных покрытий на основе высокотемпературных силицидов посвящены либо технологическим аспектам формирования и эксплуатации покрытий, либо фундаментальным вопросам (термодинамике и кинетике силицирования).

Сравнительно небольшое число публикаций освещает связь эксплуатационных возможностей изделий с покрытиями и структурно-фазовых характеристик покрытий, причем значительная часть таких работ - это более или менее успешные попытки прогнозирования поведения изделий расчетным путем.

По многим показателям из всех силицидов наиболее эффективными защитными свойствами обладает дисилицид молибдена [85]. По данным [86] дисилицидное покрытие толщиной 100 мкм эффективно защищает металл от высокотемпературной коррозии при 1400 °С в течение 20 часов. Разрушение покрытия при его растрескивании происходит в местах выхода трещин на поверхность (рис. 5).

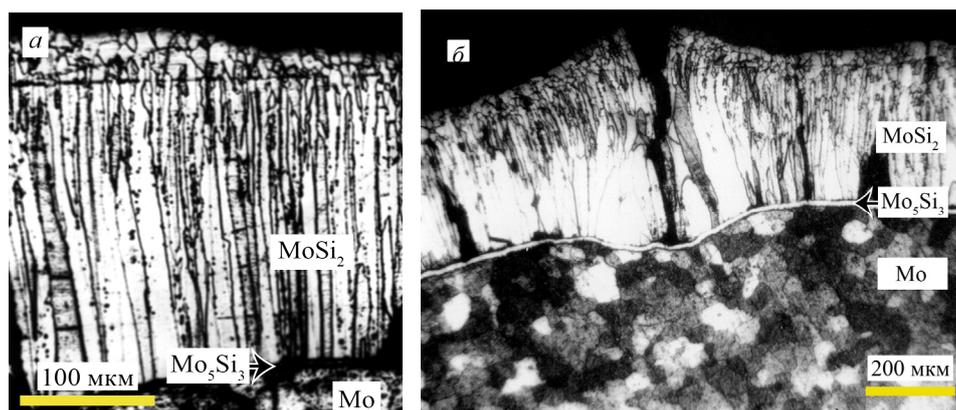


Рис. 5. Микроструктура толстослойного дисилицидного покрытия на молибдене:  
а - общая структура покрытия; б - сквозная трещина в покрытии, Металл Р-1.

Вариантами повышения коррозионной стойкости такого покрытия могут быть:

- интенсификация самозалечивания оксидной пленки при создании двухфазной системы ( $\text{MoSi}_2$  + легкоплавкая оксидная фаза); легкоплавкая фаза при нагревании переходит в вязко-текучее состояние и залечивает дефекты; подходящие легирующие элементы – марганец и бор [87];
- введение добавок, повышающих пластичность покрытия и снижающих за счет этого его растрескивание [88];
- легирование слоя  $\text{MoSi}_2$  оловом, алюминием, хромом, титаном, германием, бериллием и железом [89, 90]; повышение жаростойкости при 1300 - 1450 °С достигается за счет проникновения легирующих элементов в состав оксидной пленки, снижение вследствие этого ее вязкости и повышение текучести;
- создание барьерных фазовых слоев для торможения диффузионных процессов при высокотемпературной эксплуатации [91]; границы фаз служат дополнительным препятствием при диффузии в композитной системе; поскольку получение максимально плотно упакованных структур с наибольшей связью между атомами является еще одним положительным фактором, легирование карбидами и боридами IV и Va групп может обеспечить необходимый эффект;
- создание покрытия из многокомпонентных фаз, что приводит к понижению химического потенциала; хороший результат дает двухстадийное боросилицирование молибдена [91], приводящее к образованию тройной фазы  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{B})$ , которая резко тормозит диффузию кремния в металлическую основу [92].

Перспективным подходом в совершенствовании защитных высокотемпературных покрытий является создание многослойной композитной структуры (рис. 6) с определенной функцией каждого слоя [93]. Так, например, внешний слой будет участвовать в образовании оксидной пленки, обеспечивающей жаростойкость, барьерный слой будет препятствовать диффузионному растворению внешнего слоя, а внутренний слой будет спо-

способствовать релаксации напряжений в покрытии при изменениях температуры и обеспечивать согласование КТР отдельных составляющих покрытия и основы [94].

Необходимо отметить, что, к сожалению, все перечисленные возможности связаны с введением в систему дополнительных химических элементов, они действительны только в области температур до 1650 – 1700 °С, при этом снижается максимальная температура эксплуатации покрытия и возникают иные побочные негативные эффекты (например, изменение состава образующихся летучих соединений).

Несмотря на успехи в исследованиях и разработке новых материалов, проблемы их применения обостряются вследствие постоянного повышения требований к ним и объемов использования. Главная сложность заключается в наличии многих как независимых, так и взаимосвязанных факторов, обуславливающих особенности структуры материалов и покрытий на них, а, следовательно, существенно влияющих на их поведение в эксплуатационных условиях.

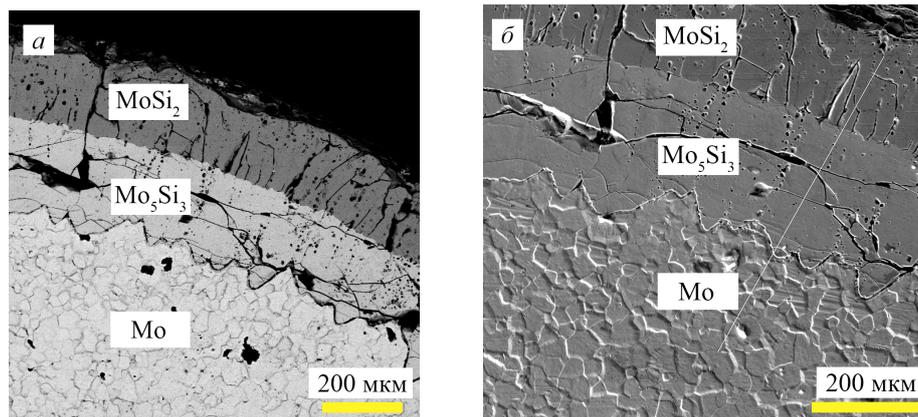


Рис. 6. Многослойное (комплексное) силицидное покрытие на молибдене:  
а – микроструктура; б – морфология поверхности поперечного шлифа, Quanta 200.

#### Диффузионное силицирование из порошковых насыщающих сред

Диффузионное силицирование является одним из видов химико-термической обработки (ХТО). Этот термин объединяет совокупность технологических процессов, обеспечивающих диффузионное насыщение поверхности материала требуемыми элементами и приводящих к изменению химического состава, структуры и свойств поверхности без изменения фазового состояния и свойств внутренних зон материала, при этом диффундирующий элемент может находиться в газовой, жидкой, твердой или паровой фазах [95].

Основой процесса ХТО является реакционная диффузия. Различные аспекты этого достаточно сложного процесса уже исследованы [62, 96-97] или продолжают изучаться и в последнее время [98-101]. При рассмотрении реакционной диффузии в основном считают, что именно объемная диффузия определяет скорость процесса, а химические реакции, в результате которых образуются новые фазы, осуществляется достаточно быстро и не оказывают существенного влияния на кинетику роста диффузионного слоя.

Среди факторов, которые авторы известных исследований пытались учитывать при описании реакционной диффузии, можно выделить:

- твердофазные и газофазные химические реакции;
- адсорбцию активного элемента парогазовой среды на поверхности насыщения;
- диффузию компонентов сквозь слои образовавшихся соединений;
- упругий механизм элементарных актов диффузии;
- влияние структуры на фазообразования;
- движение фазовых границ;
- кинетические особенности и прочее.

При химико-термической обработке в результате диффузионного насыщения металлами и неметаллами поверхностных слоев различных конструкционных, в том числе тугоплавких, металлов и сплавов формируются покрытия, состоящие либо из химических соединений насыщающих элементов обрабатываемого материала, либо из твердых растворов. Благодаря этому химико-термический метод позволяет получать различные по составу, а, следовательно, и по физико-химическим свойствам, покрытия, обеспечивающие достижение высоких эксплуатационных характеристик в агрессивных средах в широком диапазоне температур при различных внешних механических нагрузках. Метод также позволяет управлять распределением компонентов покрытия по толщине, управлять структурой диффузионных слоев.

Для формирования высококачественных силицидных покрытий на металлах принципиальное значение имеет выяснение температурного интервала начала образования силицидов, последовательности зарождения

фаз, механизма и кинетики их формирования.

Следует отметить, что при силицировании молибдена и вольфрама различными методами в процессе диффузионного насыщения возможно образование ряда силицидных фаз (см. рис. 1, 2). Какая или какие фазы образуются при осуществлении той или иной технологии, зависит от конкретных условий насыщения.

подавляющее большинство известных работ по порошковому силицированию тугоплавких металлов, в частности молибдена и вольфрама, посвящены изучению только высших силицидных фаз – дисилицидов [102, 103], а также многоэлементных фаз на их основе [104]. Значительно реже рассматриваются низшие силициды, при этом – в основном как компоненты композитов, получаемых диффузией при контакте твердых фаз или конденсатов, осажденных плазменными методами, а также плавлением [105, 106]. Даже последние известные работы [65, 107], рассматривая многофазную систему молибден – кремний, практически только упоминают о наличии низших силицидных фаз, но не рассматривают связанных с этим особенностей структуры и поведения таких материалов.

Стандартная технология диффузионного силицирования заключается в высокотемпературном отжиге обрабатываемых изделий, погруженных в порошковую смесь, содержащую в своем составе элементарный кремний или соединения кремния (например, ферросилиций, карбид кремния и др.) [21]. Наиболее распространенными вариантами реализации данного метода являются относительно медленный вакуумный безактивационный отжиг и воздушный отжиг с использованием активаторов (веществ, образующих легколетучие соединения кремния). При активированном силицировании реализуется ускоренная доставка кремния в реакционную зону, что и ускоряет диффузионное насыщение.

Кинетика процесса (рис. 7) [21], достаточно подробно описанная в литературе [43, 44, 108 – 110], кроме температуры отжига и состава насыщающей среды зависит от других технологических факторов (структурного состояния подложки, условий отжига, примесей, предварительной обработки материалов и т.п.).

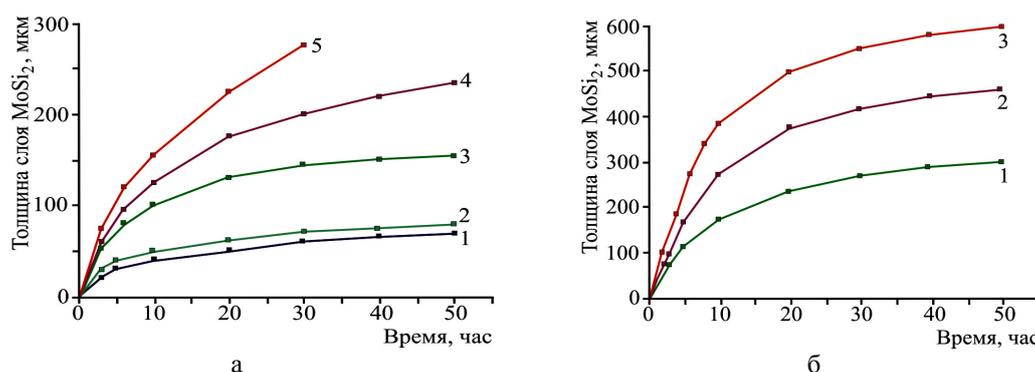


Рис. 7. Кинетика вакуумного (а) и активированного (б) силицирования молибдена при разных температурах, °С: 1 – 900, 2 – 1000, 3 – 1150, 4 – 1250, 5 – 1350.

Силициды тугоплавких металлов начинают формироваться в интервале температур 250 – 750 °С, при этом конкретная температура зависит от многих факторов. При очень тонких слоях сначала выполняется линейный закон роста дисилицидной пленки, который затем сменяется параболической временной зависимостью [2]. Этот факт можно объяснить тем, что растворенные в кремнии и способные к диффузии по междоузлиям атомы металла очень сильно ослабляют ковалентная связь между атомами кремния, следствием чего является образование металлической связи вместо ковалентной. При этом главной компонентой диффузии может стать металл. Механизмы фазообразования также влияют на последовательность зарождения силицидов, при этом они различны для разных агрегатных состояний и условий контакта реагирующих элементов. В отдельных случаях первой формируется не фаза с наибольшей теплотой образования, а фаза с наиболее простой структурой [60].

Важнейшими вопросами при рассмотрении диффузионных покрытий являются механизм диффузии и объемные изменения в процессе протекания реакционной диффузии и образования новых химических соединений. Механизм формирования диффузионного слоя теснейшим образом связан с его качеством, которое, в свою очередь, определяется степенью возникновения точечной коррозии в процессе эксплуатации деталей с защитным слоем. Если покрытие формируется в результате диффузии внешней компоненты, то поверхностный рельеф покрытия повторяет рельеф подложки с присущими ему всякого рода неоднородностями и дефектами, что является одной из причин появления коррозии. В случае образования покрытия при преимущественной диффузии внутренней компоненты (т.е. материала подложки) происходит процесс его гомогенизации, микро- и макродефекты или исчезают, или равномерно распределяются, и вероятность возникновения точечной коррозии в процессе последующей эксплуатации существенно уменьшается. Чаще всего реализуется смешанный механизм нанесения диффузионного покрытия (встречная диффузия элементов покрытия и элементов подложки). В таком случае температурный интервал формирования желательного покрытия выбирать таким, чтобы превалировала диффузия внутренней компоненты. К сожалению, это далеко не всегда достижимо.

Свойства покрытия зависят от его фазового состава и структуры. На практике при создании диффузион-

ных покрытий скорость их формирования определяет фазовый состав. В большинстве случаев традиционно стремятся к максимальной скорости насыщения и к структуре, определяемой максимальной концентрацией легирующего компонента. При силицировании тугоплавких металлов большие скорости насыщения обусловлены тем, что покрытие состоит в основном из высших силицидных фаз, т.е. фаз, наиболее богатых кремнием. Поскольку удельные объемные отношения этих фаз и исходного металла существенно различаются, то в процессе насыщения в слое покрытия возникают значительные напряжения, при релаксации которых в покрытии возникают микро- и макротрещины, поры и другие дефекты. В процессе эксплуатации покрытия количество дефектов возрастает, они объединяются в большие образования, что приводит к быстрому разрушению покрытых изделий. Поэтому чрезвычайно важно организовать технологический процесс нанесения покрытия так, чтобы обеспечить постепенное снижение напряжений по толщине покрытия.

Как известно, идеальным покрытием с точки зрения равномерного распределения напряжений, прочности сцепления и, следовательно, высокой термостойкости является диффузионный слой, представляющий собой непрерывный ряд твердых растворов. Такой слой, например, образуется в месте контакта молибдена и вольфрама при высокотемпературном (около 2000 °С) отжиге в вакууме. Это же наблюдается при хромировании молибдена, вольфрама и других металлов. Однако случаев реализации однофазных слоев с непрерывно изменяющейся концентрацией легирующей компоненты от предельного значения (на верхней границе) до нуля (на нижней границе) существует сравнительно немного.

Следует добавить, что разработанные технологии позволяют в достаточно широких пределах варьировать элементный и фазовый состав покрытий, а также соотношение отдельных силицидных фаз в покрытии. Также весьма различными могут быть морфологические характеристики поверхностей покрытий, сформированных разными методиками (см., например, рис. 11 в [21]).

В основном жаростойкие покрытия представляют собой многофазные системы, состоящие из последовательно расположенных слоев химических соединений и ограниченных твердых растворов. В этих случаях процесс нанесения защитного покрытия следует вести таким образом, чтобы общую структуру покрытия хотя бы примерно свести к структуре покрытия, состоящего из непрерывного ряда твердых растворов [111].

Соотношение толщин всех фаз покрытия должно быть выбрано таким, чтобы структура покрытия максимально приближалась к структуре слоя с непрерывным рядом твердых растворов. Такое покрытие принципиально отличается от получаемых на практике и представляющих собой фактически однофазные слои высших соединений, для молибдена - это слой MoSi<sub>2</sub>. Естественно, что все свойства и поведение такого покрытия в процессе эксплуатации будут отличаться в лучшую сторону в отличие от традиционных покрытий. Во многих случаях процесс нанесения покрытия можно начинать не обязательно с низшей фазы, он может быть начат с некой промежуточной фазы в зависимости от эксплуатационных требований, предъявляемых к покрытию.

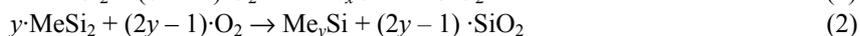
#### Анализ процесса окисления дисилицида молибдена

Отличная коррозионная стойкость дисилицида молибдена при высоких (более 1500 °С) температурах является следствием его окисления и формирования на поверхности защитного слоя, состоящего в основном из диоксида кремния SiO<sub>2</sub> [112] и препятствующего проникновению кислорода к поверхности металла. Свойства этого защитного слоя - сплошность, толщина, химический состав, структура, адгезия, газопроницаемость и др. - и определяют в конечном счете жаростойкость и температуроустойчивость дисилицида молибдена в различных эксплуатационных условиях.

Окисление дисилицида молибдена исследуется более полувека [112-114], многие аспекты этого процесса достаточно подробно освещены, особенно в отношении чистого компактированного дисилицида [115] и мелкодисперсного порошка [116]. Несмотря на это, информация о механизмах и кинетике окисления дисилицида молибдена недостаточна и различна у разных авторов. Эти расхождения чаще всего обусловлены изучением силицидов, полученных различными методиками, в различных условиях и характеризующихся вследствие этого различным структурно-фазовым состоянием.

Большинство авторов придерживаются мнения, что при окислении дисилицидов реализуются либо преимущественное избирательное (селективное) окисление кремния, либо одновременное окисление металла и кремния.

Вероятные реакции окисления силицидов выглядят так [117]:



Возможность осуществления реакции определяется рядом зависящих от температуры факторов, из которых обычно выделяют коэффициенты диффузии кислорода в оксидном слое и кремния в дисилициде, степени сродства металла и кремния к кислороду, скорость испарения, упругость пара и летучесть соединений. В конечном счете, именно эти факторы являются определяющими для реализации соответствующего механизма окисления дисилицидов.

Применение формул (1) и (2) к описанию реакций окисления дисилицида молибдена приводит к известным [77] выражениям (3) и (4):





Поскольку сродство кремния к кислороду значительно выше, чем аналогичная характеристика молибдена, при окислении дисилицида молибдена вероятнее наблюдать селективное окисление кремния с образованием его диоксида, однако этот случай реализуется только при достаточно высоких температурах. Причинами указанной неоднозначности схемы окислительного процесса являются различные скорости диффузии кремния в дисилициде молибдена и кислорода в оксидной пленке, а также различная скорость испарения и летучесть оксида молибдена  $\text{MoO}_3$  при разных температурах.

В дисилициде молибдена скорость диффузии кремния ниже скорости диффузии кислорода в диоксиде кремния [117], что делает возможным в этой системе одновременное образование оксидов металла и кремния.

Заметное окисление  $\text{MoSi}_2$  начинается на его поверхности при температуре около 300 °С, а при 400 – 450 °С дисилицид молибдена на поверхности уже не обнаруживается, поверхность полностью покрывается оксидной пленкой. В области относительно низких температур (по крайней мере до 500 – 550 °С) в начальной стадии в результате окисления по реакции (3) формируется защитная пленка диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  и оксид молибдена  $\text{MoO}_3$ , при этом увеличение длительности процесса окисления приводит к линейному росту привеса образцов. Образованию трехоксида молибдена может предшествовать формирование так называемых переходных фаз Магнели ( $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$  и  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ ) [118], сохраняющих относительную стабильность до 700-800 °С. С учетом этого можно разделить начальную стадию окисления на три самостоятельных последовательных процесса:

а) образование на поверхности дисилицида молибдена аморфной матрицы  $\text{SiO}_2$ , армированной наноразмерными включениями кристаллических частиц оксида  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ;

б) превращение частиц фазы  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  в наноразмерные частицы оксида  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  при дальнейшей диффузии кислорода;

в) окисление  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  до образования устойчивого оксида  $\text{MoO}_3$  [119], скорость окисления на данном этапе определяется в основном скоростью испарения  $\text{MoO}_3$ .

Переход от неселективного окисления дисилицида к высокотемпературному селективному окислению кремния для формирования защитного слоя  $\text{SiO}_2$  по данным [120] начинается между 500 и 550 °С и продолжается по данным [121] вплоть до температуры сублимации  $\text{MoO}_3$  (1155 °С).

Неселективное окисление, сопровождающееся сначала увеличением количества  $\text{MoO}_3$  в оксидном слое, а затем уменьшением его содержания вследствие интенсификации испарения, приводит к росту внутренних напряжений и возникновению в силициде трещин, доходящих до металлической основы и приводящих к разрушению покрытия.

Низкотемпературным процессам при окислении дисилицида молибдена уделяется много внимания в первую очередь вследствие того, что при его хорошей стойкости к окислению при высоких температурах дисилицид молибдена быстро разрушается в некотором промежуточном низкотемпературном диапазоне (около 400 – 600 °С). В материале наблюдается так называемое явление «чумы» («pest phenomenon», по аналогии со сходным по механизму протекания явлением оловянной чумы – «tin pest»):  $\text{MoSi}_2$  легко окисляется на воздухе и через несколько часов превращается в порошок [122]. Показателем предрасположенности к разрушению может быть зернограничное упрочнение, вызванное локальной концентрацией кислорода или азота при нагревании соединений на воздухе.

Наличие слабо испаряющегося оксида молибдена является необходимым условием для разрушения силицида по механизму «чумы», когда недостаточность низкотемпературного механизма окисления приводит к образованию слабо связанного с поверхностью порошка, а не сплошной защитной пленки [22]. Реальная композиционная и структурная дефектность силицидных материалов (наличие примесей, пор, трещин) влияют на кинетику окисления таким образом, что интервал возможного проявления «чумы» может расширяться до 200 – 1000 °С.

При температурах меньше 750 °С испарение  $\text{MoO}_3$  еще достаточно слабое, и рост твердых фаз  $\text{MoO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  происходит по параболическому закону.

Поскольку давление пара трехоксида молибдена быстро растет с температурой (рис. 8), повышение температуры окисления резко увеличивает скорость испарения  $\text{MoO}_3$  из оксидного слоя. По оценкам авторов [117] давление паров оксида молибдена, необходимое для формирования при окислении в промежуточной области температур окалины из чистого диоксида кремния, составляет 10 Па и достигается при температуре около 850 °С.

После формирования пленки  $\text{SiO}_2$  на всей поверхности оксид молибдена  $\text{MoO}_3$  перестает быть основным продуктом окисления дисилицида молибдена, наблюдается селективное окисление кремния, скоростноопределяющим процессом становится диффузия, и процесс протекает по реакции (4). Диффузия кислорода через слой  $\text{SiO}_2$  является фактором, определяющим жаростойкость силицидного покрытия после образования сплошной защитной оксидной пленки. Повреждения этой пленки ликвидируются путем образования новых порций кремнезема при улетучивании новых порций  $\text{MoO}_3$ .

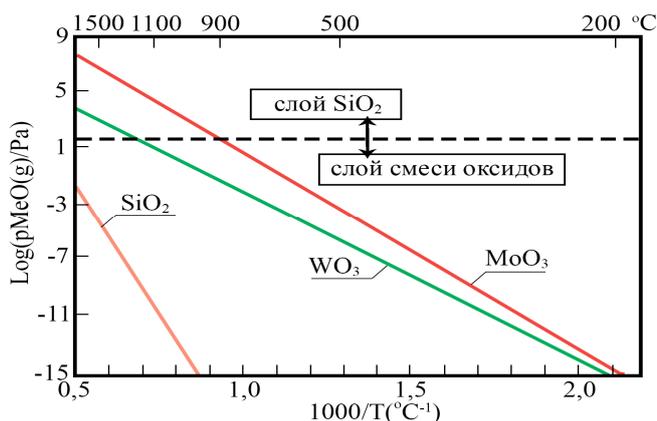


Рис. 8. Давление паров различных оксидов металлов [117].

Силицидная фаза  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , формирующаяся по уравнению (4) под пленкой  $\text{SiO}_2$ , обнаруживается во многих случаях, особенно при окислении порошкового дисилицида [121-124]. Образование  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  термодинамически выгодно, особенно при малых парциальных давлениях кислорода, кроме того, вследствие более высокого потенциала окисления кремния для формирования однофазного слоя диоксида кремния предпочтительным будет диффузионный процесс из обедненной кремнием силицидной фазы [123]. Сказанное подтверждают факты обнаружения под оксидным слоем некоторого количества фазы  $\text{Mo}_3\text{Si}$  [125] или даже чистого молибдена [126], хотя это связано с конкретными технологическими особенностями

получения исследуемого силицидного материала.

Оксидная пленка состава  $\text{SiO}_2$  находится чаще всего в аморфно-кристаллическом состоянии и кроме уже упомянутой аморфной матрицы [98, 127] может содержать некоторое количество тридимита [128] или кристобалита [124], причем превращение «тридимит-кристобалит» происходит в температурном интервале около  $1300^\circ\text{C}$  и ускоряет образование диоксида кремния [128].

Структурное состояние и специфика технологии получения дисилицида молибдена оказывают существенное влияние на кинетику и механизм его окисления, при этом между компактированным (или порошковым) дисилицидом и дисилицидным слоем (покрытием) на молибдене наблюдаются существенные различия. Окисление силицидного покрытия при низких и средних температурах, а также в начальный период протекает по описанной выше схеме.

При высоких температурах окисление дисилицида первоначально не приводит к формированию сколько-либо заметной прослойки низшего силицида, поскольку кремний на образование диоксида поступает из силицидной фазы. Содержание кремния в дисилицидном покрытии зависит от способа и условий его формирования, поэтому, например, в случае диффузионных силицидных покрытий дисилицид не претерпевает фазового изменения, он теряет кремний в пределах своей области гомогенности, которая может существенно изменяться в зависимости от степени равновесности процесса фазового изменения [129-131].

Поскольку скорость диффузии кремния сквозь пленку диоксида к поверхности очень мала, после формирования сплошной тонкой пленки  $\text{SiO}_2$  начинается весьма медленный процесс ее роста (утолщения). Так, при  $1700 - 1800^\circ\text{C}$  за несколько десятков - сотен часов формируется слой оксида толщиной не более  $10 - 30$  мкм [60].

Как уже указывалось, одним из факторов разрушения силицидных покрытий на молибдене при относительно низких температурах (ниже  $1550^\circ\text{C}$ ) является кристаллизация аморфной пленки  $\text{SiO}_2$  в местах выхода микротрещин на поверхность. Этот процесс связан с образованием в глубоких трещинах окисла молибдена. Легирование аморфной пленки двуокиси кремния указанным окислом вызывает ее ускоренную кристаллизацию и потерю защитных свойств.

При температурах  $1550 - 1800^\circ\text{C}$  защитная пленка  $\text{SiO}_2$  заполняет трещины в силицидных слоях, увеличивая их жаростойкость. Уровень жаростойкости силицидов молибдена определяется скоростью формирования этой пленки, которая, как уже указывалось, определяется наличием достаточного для образования  $\text{SiO}_2$  количества кремния.

В области температур, превышающих  $1850 - 1900^\circ\text{C}$  существенным может стать процесс испарения кремния с поверхности в виде монооксида кремния  $\text{SiO}$ . Такое испарение снижает эффективность защитного действия пленки диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  в связи с ускоренным ее утонением, повышением дефектности и проницаемости.

Суммируя изложенное, необходимо отметить, что, в конечном счете, жаро- и термостойкость в окислительных атмосферах изделий из молибдена с силицидными покрытиями определяется свойствами поверхностной прослойки диоксида кремния. Регулируя адгезию этой прослойки, ее состав, структуру, проницаемость и другие характеристики можно управлять высокотемпературными свойствами изделий.

#### ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Высокотемпературная обработка является одним из важнейших этапов технологического воздействия на различные конструкционные и функциональные материалы для придания им необходимых свойств. Примерами такого воздействия являются разнообразные виды термообработки металлов и сплавов (отжига, закалка, нормализация и др.), различные процессы обработки керамики (спекание, сушка, обжиг), множество технологических процессов от плавки,ковки и горячей штамповки до отжига пленочных структур, вытягивания стеклово-

локна и выращивания монокристаллов. Повышение надежности и стабильности эксплуатационных характеристик высокотемпературных устройств является ключом к решению целого ряда технологических проблем в энергетике, металлургии, машиностроении, химической промышленности, производстве строительных материалов и других отраслей.

На протяжении последних десятилетий в мире наблюдается устойчивая тенденция к повышению доли электрических печей в общем объеме нагревательных устройств [132]. По сравнению с топливными электрические печи практически всегда экономичнее и надежнее в эксплуатации, обеспечивают экологически и химически чистое производство, простую регулировку термического воздействия на обрабатываемые объекты. К сожалению, сегодня нет приемлемого материала, который мог бы надежно эксплуатироваться в температурном интервале от 100 до 2000 – 2500 °С в различных условиях, и для каждого конкретного набора эксплуатационных требований приходится подбирать нагревательные элементы с оптимальными показателями.

Высокотемпературные функциональные материалы на металлической и неметаллической основе являются важнейшим классом материалов, обеспечивающих возможность создания электрических нагревательных устройств для эксплуатации в различных средах, в том числе окислительных. Для стабильной эксплуатации печей сопротивления материалы для электронагревателей должны обладать особыми свойствами, среди которых заданный уровень электропроводности, низкий температурный коэффициент сопротивления, стабильность структурно-фазового состояния в ходе эксплуатации, химическая стойкость по отношению к окружающей среде и др. Еще более жесткие требования предъявляются к материалам, которые используются при максимально высоких температурах в окислительной (в том числе воздушной) среде.

В электротермических установках с рабочей температурой до 1300 – 1400 °С для изготовления обычно применяют нагревательные элементы из сплавов с высоким удельным электрическим сопротивлением [133], наиболее распространенными из которых являются никельхромовые (нихром) и железохромоалюминиевые (фехраль) сплавы. В указанном температурном интервале эти сплавы практически не имеют конкурентов, их эксплуатационные свойства регулируют легированием, например, введением микродобавок редкоземельных (РЗМ) и щелочноземельных (ЩЗМ) металлов, существенно повышающих жаростойкость сплавов.

В окислительных средах и на воздухе до 1500 °С в качестве электронагревательных элементов может работать платина, однако в широких масштабах экономически это редко оправдано.

Для работы в окислительных средах при более высоких температурах используют нагреватели из спеченных материалов на основе электропроводных тугоплавких соединений, обладающих высокой стойкостью против окисления. Эти материалы (карбид кремния, дисилицид молибдена, диоксид циркония и др.) допускают более высокие ваттные нагрузки.

Карбидкремниевые нагреватели (КЭН), широко применяемые в электропечах до 1450-1500 °С, содержат SiC не менее 97%, имеют открытую пористость до 24 - 28%, плотность: 3,0 – 3,1 г/см<sup>3</sup>, коэффициент излучения ~0,80, прочность ~15 × 10<sup>6</sup> Н/м<sup>2</sup> [134-135].

По сравнению с нагревателями из сплавов сопротивления КЭН характеризуются более высокими рабочей температурой и удельным электрическим сопротивлением. К основным недостаткам КЭН относятся: низкая механическая прочность, увеличение сопротивления при эксплуатации, нестабильность значений скорости старения и срока службы. Циклический режим снижает срок службы нагревателей в 2 - 3 раза по сравнению с непрерывным режимом.

Рекомендуемые значения удельной поверхностной мощности КЭН при работе в воздушной среде для температуры поверхности активной части нагревателя 1450 °С не должны превышать 5 Вт/см (ГОСТ 16139-76).

Разработка технологии производства плавящего хромита лантана (LaCrO<sub>3</sub>), легированного оксидами щелочноземельных элементов, позволила освоить промышленный выпуск нагревателей ЭХС (электронагреватель хромитлантановый спиральный), предназначенных для работы в окислительной атмосфере с температурой рабочего пространства 1600 - 1700 °С, а в некоторых случаях до 1800 °С [136].

Особенностью материала является значительное снижение электрического сопротивления с температурой. При подъеме температуры с 20 до 1800 °С удельное электросопротивление снижается примерно в 15 раз.

Для максимального продления службы нагревателей необходимо обеспечить по возможности низкую поверхностную мощность в процессе их эксплуатации [137].

Для работы в окислительной атмосфере при температуре выше 1800 °С применяются нагреватели из диоксида циркония [138]. При нагреве до высоких температур ZrO<sub>2</sub> претерпевает сложные полиморфные превращения, сопровождающиеся объемными изменениями материала, что может привести к разрушению изделий. Наиболее устойчивыми в широком диапазоне температур являются твердые растворы (кубические - типа флюорит) ZrO<sub>2</sub> со структурными стабилизаторами, чаще всего используется CaO, реже MgO и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Из-за низкой электропроводности и высоких значений контактных сопротивлений необходим стартовый предварительный разогрев нагревателя (минимальный – до 670 °С, оптимальный - 1200 °С на нагревателе и 700-800 °С на токоподводах). Нагреватели из стабилизированного диоксида циркония обладают невысокой термостойкостью, в связи с чем не рекомендуются их разогрев и охлаждение со скоростью более 4-5 °С/мин.

Порошковый дисилицид молибдена MoSi<sub>2</sub> применяется для изготовления электронагревательных элементов с 1953 г. [38, 58]. Промышленно выпускаемый дисилицид молибдена имеет плотность 6300 кг/м<sup>3</sup>, темпера-

туру плавления около 2020 °С (в зависимости от примесей). Электронагреватели достаточно надежно работают в воздушной атмосфере до 1750 °С. У модели Kanthal Super 1900/HT предельная температура составляет 1850 °С [58].

По сравнению с КЭН нагреватели на основе днисицида молибдена (тип СМ) имеют более высокую рабочую температуру активной части нагревателей (1650 – 1750 °С), способны к более быстрому разогреву, имеют стабильное электросопротивление в течение всего срока службы. Особым отличием нагревателей является способность выдерживать большую энергетическую нагрузку при высоких температурах.

Основные недостатки нагревателей на основе  $\text{MoSi}_2$  - низкая механическая прочность, низкая термостойкость, низкое начальное электросопротивление, высокая начальная пластичность в интервале 1400-1650 °С. Для преодоления указанных недостатков чаще всего применяют введение в состав дополнительных химических соединений (карбидов, нитридов, оксидов, других силицидов) и создание композитных структур [52, 53].

Защитная оксидная пленка, образующаяся на поверхности рабочей части нагревателя при его нагреве выше 1000 °С, особенно при температуре выше 1400 °С, за счет высокой плотности предохраняет нагреватель от дальнейшего окисления.

Нагреватели не рекомендуется охлаждать ниже 1000 °С, поскольку при охлаждении до комнатной температуры они обнаруживают низкую термостойкость. По сравнению со сроком службы нагревателей, работающих в непрерывном режиме при температуре 1650 °С, срок службы нагревателей, работающих в циклическом режиме, при охлаждении до 1000 °С снижается в 3 раза, при охлаждении до 20 °С - в 100 раз.

Одними из новых высокотемпературных материалов на основе силицидов тугоплавких металлов и карбида кремния являются РЕФСИК и РЕФСИКОТ [139-140].

Данные материалы отличает высокий уровень жаропрочности и жаростойкости (подтвержденные рабочие температуры – до 1650 °С, хотя разработчики указывают предел 1800 °С [141]).

Материалы имеют прочный каркас из карбида кремния и могут быть армированы углеродными волокнами или графитными пластинками. Связкой и одновременно защитным покрытием в материале служит сочетание силицидов - твердых растворов  $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3 + (\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$  и/или  $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3\text{C} + (\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$ .

Альтернативным решением проблемы получения высокотемпературного материала с высокой жаро- и термостойкостью может быть использование композиционного материала типа «металл – силицидное покрытие». Основная идея при разработке таких материалов заключается в воссоединении пластических свойств металла (молибдена, вольфрама и др.) с прекрасными антикоррозионными свойствами силицидов.

Композитные нагреватели с различными силицидными слоями на поверхности в качестве коррозионно-стойкого покрытия имеют предельную рабочую температуру 1800 – 2000 °С [142], удобны в эксплуатации.

Нагреватели могут выполняться в виде стержней, иметь U-образную форму, спиральную форму. Для получения максимальных сроков работы необходима оптимизация структурно-фазового состава покрытия для определенных конкретных условий эксплуатации.

Ключевым фактором оптимальной службы нагревателей является правильный выбор поверхностной нагрузки элементов, что определяет не только температурное поле по сечению нагревателя, но и значения термических напряжений и динамических нагрузок в нем. Увеличение ваттной нагрузки существенно повышает экономичность нагревателя и печного устройства, при этом превышение максимально допустимых значений удельной мощности приводит к преждевременному выходу нагревателей из строя в результате механического и термического разрушения.

Материалы на основе силицидов тугоплавких металлов работоспособны в окислительных средах до температуры 1800 – 2000 °С и более в течение долгого времени, однако получение и использование таких материалов сопряжено с рядом проблем, одной из которых является их нестабильность. Однако, даже с учетом имеющихся проблем, во многих случаях применение композиционных нагревателей с силицидными покрытиями является оправданным или даже единственно возможным в силу весомых преимуществ таких материалов по сравнению с традиционными.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на успехи в исследованиях и разработке новых высокотемпературных силицидных материалов, проблемы их эксплуатации обостряются вследствие постоянного повышения требований к ним, расширения сфер применения и объемов использования. Главная сложность заключается в наличии многих как независимых, так и взаимосвязанных факторов, обуславливающих особенности структурно-фазового состояния материалов, а, следовательно, существенно влияющих на их поведение в эксплуатационных условиях. Известные экспериментальные данные изучения высокотемпературных силицидных материалов чаще всего посвящены решению локальных проблем и не могут эффективно использоваться без надлежащей оценки и переработки. Адаптация и оптимизация существующих технологий формирования силицидных материалов и покрытий необходимы вследствие существенного влияния конкретных условий их получения или использования на рабочие показатели конечного продукта. Основной задачей такой адаптации должно быть достижение оптимального (для каждого конкретного случая) соотношения между затратами на обеспечение антикоррозионных свойств и эффектом от улучшения эксплуатационных характеристик материала.

Отсутствие единого подхода к представлению и сопоставлению экспериментальных научных результатов и описанию реальных эксплуатационных производственных характеристик материалов не позволяет адекватно оценивать применимость тех или иных научно-технологических приемов для требуемой корректировки состава и структуры материалов.

Усовершенствование существующих и создание новых функциональных высокотемпературных силицидных материалов невозможно без развития физико-технологических основ получения твердотельных объектов с регулируемым составом и структурой, оптимизации методов формирования твердых тел различными способами (реакционной диффузией, кристаллизацией, конденсацией, консолидацией), применения новых физических подходов к получению материалов с особыми свойствами.

Решение перечисленных физических и технологических проблем является ключом к созданию эффективных функциональных материалов на основе силицидов для высокотемпературных применений в электротермии, энергетике, машиностроении, приборостроении, военной технике, авиации, космосе и других отраслях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Strong A. Brent. Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications. – Dearborn, Michigan: Society of manufacturing engineers, 2008 – 620 p.
2. Pout Dzh., Tu K., Mejer Dzh. Tonkie plenki. Vzaimnaja diffuzija i reakcii: nauchnoe izdanie [Thin films. The mutual diffusion and reaction: a scientific edition]. Per.: Kiselev V.F., Pospelov V.V. – M.: Mir, 1982. – 576 p. (In Russian)
3. Azarenkov M.O., Beresnev V.M., Lytovchenko S.V. ta in. Funkcional'ni materialy ta pokryttja: navchal'nyj posibnyk [Functional materials and coatings: Tutorial]. – H.: HNU imeni V.N. Karazina, 2013. – 208 p. (In Ukrainian)
4. Shatinskij V.F., Nesterenko A.I. Zashhitnye diffuzionnye pokryttja [The protective diffusion coatings]. – Kiev: Naukova dumka, 1988. – 272 p. (In Ukrainian)
5. Neikov O., Murashova I., Yefimov N., Naboychenko S. Properties of Molybdenum and Molybdenum Alloys powder. – Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications. – Elsevier, 2009. – 634 p.
6. Proceedings of the Engineering Foundation High Temperature Structural Silicides Conference 25-29 May 1998, Hyannis, Massachusetts. - Special Issue of Materials Science & Engineering. – 1999. – Vol. A261 - 308 p.
7. Samsonov G.V. Silicidy i ih ispol'zovanie v tehnikе [Silicides and their use in technology]. – K.: AN U SSR. – 1959. – 204 s.
8. Dzhadykevych Ju. Shljahy pidvyshhennja zharostijkosti vyrobiv iz tugoplavkyh metaliv vid vysokotemperaturnogo oksylennja [Ways to improve the heat resistance of products made from refractory metals from high-temperature oxidation] – Ukrain's'ka nauka: mynule suchasne, majbutnje: Zbirnyk naukovykh prac'. – Ternop. nac. ekon. un-t. – 2008. – Vyp. 13. – P. 20-28. (In Ukrainian)
9. Gorshkov V.S., Savel'ev V.G., Fedorov N.F. Fizicheskaja himija silikatov i drugih tugoplavkyh soedinenij: Ucheb. dlja vuzov [Physical chemistry of silicates and other refractory compounds]. – M.: Vyssh. shk. – 1988. – 400 p. (In Russian)
10. Berezhnoj A.S. Kremnij i ego binarnye sistemy. [Silicon and its binary system]. – Kiev : Izd-vo AN USSR , 1958. – 249 p. (In Russian)
11. Samsonov G.V., Dvorina L.A., Rud' B.M. Silicidy – M.: Metallurgija, 1979. – 271 s.
12. Hönigschmid O. Über das Molybdänsilicid  $\text{MoSi}_2$ , das Wolframsilicid  $\text{WSi}_2$  und das Tantalilicid  $\text{TaSi}_2$  – Monatsh. Chem. – 1907. – Vol.8. – P. 1017-1028.
13. Kudielka H. Disilizidsysteme – Monatsh. Chem. – 1956. – Vol. 87 [3]. – P. 471-482.
14. Nowotny H., Huschka H. Untersuchungen der Teilsysteme Aluminium -  $\text{TiSi}_2$ , -  $\text{ZrSi}_2$ , -  $\text{MoSi}_2$  und -  $\text{WSi}_2$  – Monatsh. Chem. – 1957. – Vol. 88 [4]. – P. 494-501.
15. Panov G.A. Prediction of phase equilibria in the W-Si system in the generalized lattice model [Elektronnyj resurs] – Elektron. tekstovye dan. – Journal of Physics: Conference Series. – 2014. – Vol. 541. – Rezhim dostupa: [http://iopscience.iop.org/1742-6596/541/1/012097/pdf/1742-6596\\_541\\_1\\_012097.pdf](http://iopscience.iop.org/1742-6596/541/1/012097/pdf/1742-6596_541_1_012097.pdf)
16. Zhongnan G., Wenxia Y., Yu S., Zhoufei C. Thermodynamic Assessment of the Si-Ta and Si-W Systems, Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2009. - Vol. 30. – No. 5. – P. 564-570.
17. Gokhale A.B., Abbaschian G.J. The Mo-Si (Molybdenum-Silicon) System – J. Phase Equilibria. - 1991. - Vol.12. - No. 4. – P. 493-498.
18. Kocherzhinskij Ju.A. Kulik O.G., Shishkin E.A. Jupko L.M.. Fazovaja diagramma sistemy W – Si. [Phase diagram of the system of W - Si]. – DAN SSSR. – 1973. - Vol. 212. - No. 3. – P. 642-643. (In Russian)
19. Kieffer R., Benesovsky F., Gallistl E. Beitrag zum System Tungsten-Silicon – Z. Metallkd. – 1952. – Vol. 43. – P. 284-291.
20. Fu-jiwara H., Ueda Y., Awasthi A. Determination of the Standard Free Energies of Formation for Tungsten Silicides by EMF Measurements Using Lithium Silicate Liquid Electrolyte – Alloys Compd. - 2005. - Vol. 391. – P. 307-312.
21. Lytovchenko S.V., Beresnev V.M., Drobyshevskaja A.A., Turbin P.V. Silicidnye pokryttja na molibdene: poluchenie, struktura, svojstva – Fizicheskaja inzhenerija poverhnosti [Silicide coatings on molybdenum: Preparation, Structure, Properties]. - 2012. – Vol. 10. - No.2. - P. 110 - 137. (In Russian)
22. Villars P., Calvert L. D., Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases– American Society for Metals, Metals Park, Oh 44073; Sept. 1986.
23. Cherniack G.B., Elliot A.G. High-temperature behavior of  $\text{MoSi}_2$  and  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  – Journal of The American Ceramic Society, 1965. - Vol. 47, – No. 3. – P. 136-141.
24. Jiang D.E., Carter E.A. Prediction of strong adhesion at the  $\text{MoSi}_2/\text{Fe}$  interface – Acta Materialia, 2005. – Vol. 53. – P. 4489-4496.
25. Gladyshevskij E.I. Kristallohimija silicidov i germanidov. [Crystal chemistry of silicides and germanides]. – M.: Metallurgija, 1971. – 296 p. (In Russian)
26. Maksimov V.A., Shamraj F.I. Diagramma sostojanija sistemy molibden – vol'fram – bor [State diagram of molybdenum - tungsten – boron system]. – Izv. AN SSSR. Neorg. mater. – 1969. - Vol. 5. - No. 6. - P. 1136-1141. (In Russian)

27. Naidu S.V.N. Si-W (Silicon-Tungsten) Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed. - Ed. T.B. Massalski. – 1990. - Vol. 3 – P. 3377-3378.
28. Massalski T.B., Bennett L.H., Murray J.L., Baker H. Binary Alloy Phase Diagrams – ASM International, Materials Park, OH, Pittsburgh, 1986. – P. 2666.
29. Pankhurst D.A., Yuan Z., Nguyen-Manh D. Electronic structure and bonding in Mo<sub>3</sub>Si, Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, and Mo(Si, Al)<sub>2</sub> alloys investigated by x-ray photoelectron spectroscopy and density-functional theory – Phys. Rev. B - 2005. - Vol. 71. - P. 075114/1–6.
30. XU Guo-Liang, ZHANG Dong-Ling, XIA Yao-Zheng. Theoretical Study of Elastic Properties of Tungsten Disilicide – Chin. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 26. – No. 4. – P. 046302 (1-4).
31. Ageev O.A., Beljaev A.E., Boltovec N.S. Fazy vnedrenija v tehnologii poluprovodnikovyh priborov i SBIS. [Implementation phases in semiconductor technology and VLSI]. – Har'kov: NTK «In-t monokristallov», 2008. - 392 p. (In Russian)
32. Predel B. Si-Ti (Silicon-Titanium) – Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. – 1998. – Vol. 5 J. – P. 1-3.
33. Komem Y., Katz A. The microstructure and electrical properties of contacts formed in the Ti/Al/Si system due to rapid thermal processing – Journal of Applied Physics. - 1990. – Vol. 67 (6). – P. 3003-3012.
34. Schlichting J. Molybdändisilicid als Komponente moderner Hochtemperatur-verbundwerkstoffe – High Temp. - High Press. – 1978. - V. 10. – P. 241-269.
35. Vasudevan A.K., Petrovic J.J. A Comparative Overview of MoSi<sub>2</sub> Based Composites – Materials Science & Engineering – 1992. – Vol. A155. – P. 1-17.
36. Yoshikazu Suzuki. Studies on Improvement of Mechanical Properties by Micro-structural Control for MoSi<sub>2</sub> Based Composites [Elektronnyj resurs] - Elektron. tekstovye dan. - Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University. – Osaka, 1998. - Rezhim dostupa: <http://hdl.handle.net/11094/728>.
37. Patent SE 153,961. Sätt att uppvärma elektriska motståndsgagnar och-apparater till höga temperaturer. H.M. Htiggglund, N.G. Rehnquist. Pub. date 26.02.1947.
38. Maxwell W.A. Properties of Certain Intermetallics as Related to Elevated-Temperature Applications 1 - Molybdenum Disilicide [Elektronnyj resurs] - Elektron. tekstovye dan. - Rep. RM E9GOI, NACA, Washington, DC, 1949. – Rezhim dostupa: <http://naca.central.cranfield.ac.uk/reports/1949/naca-rm-e9g01.pdf>
39. Kanthal, Swed. Patent 155,836. – 1953.
40. Maxwell W. A. Some stress-rupture & creep properties of molybdenum disilicide in the range of 1600-2000 F – NACA Res. Memo. E52D09. - June 1952.
41. Nowotny H., Parthe E., Kieffer R., Benesovsky F. Das Dreistoffsystem: Molybdtin-Silizium-Kohlenstoff – Monatsh. Chem, 1954. – Vol. 85. – P. 255-272.
42. Hansen M. Kessler H.D., McPherson D.J. Ti-Si phase diagram – Trans. ASM. – 1952. – Vol. 44. P. 518-538.
43. Glaser F.W., Moskowit D. The phase diagram of the titanium – silicon – Powder Met. Bull. – 1953. – Vol. 6 (6). – P. 178-185.
44. Borisenko A.I. Zashchita molibdena ot vysokotemperaturnoj gazovoj korrozii [Protection of molybdenum from the high-temperature gas corrosion]. – M.-L. : Nauka, 1960. - 86 p. (In Russian)
45. Ivanov V.E. Nechiporenko E.P., Osipov A.D., Matjushenko N.N. O vakuumnom silicirovanii molibdena s reguliruemoj skorost'ju dostavki kremnija [About the vacuum siliconizing of molybdenum with silicon controlled delivery speed]. – Zharostojkie pokrytija – L.-M.: Nauka, 1965. - P. 83-86. (In Russian)
46. Beidler E., Powell C.F., Campbell J.E. Formation of Mo-disilicide coatings – J. Electrochem. Soc. - 1951. - Vol. 98. - No. 2. - P.511.
47. Erdoes E. Investigation of surface layers of gas turbine alloys – Internal Report. - Dec. 1971.
48. Fitzer E. Remmele W. Possibilities and limits of metal reinforced refractory silicides especially molybdenum disilicide – Fifth Internati-onal Conference on Composite Materials ICCM-V. The Metallurgical Society. Inc. Warrendale. Pennsylvania. – 1985. - P. 515-530.
49. Meschter P. J., Schwartz D.S. Silicide-matrix materials for high-temperature application – JOM. - 1989. - V. 42. - No.. 11. – P. 52-55.
50. Nowotny H., Huschka H. Untersuchungen der Teilsysteme Aluminium-TiSi<sub>2</sub>, -ZrSi<sub>2</sub>, -MoSi<sub>2</sub> und -WSi<sub>2</sub> – Monatsh. Chem. - 1957. – Vol. 88 [4]. – P. 494-501.
51. Brukl C., Nowotny H., Benesovsky F. Untersuchungen in den Dreistoffsystemen: V-Al-Si, Nb-Al-Si, Mo-Al-Si bsw. Cr(Mo)-Al-Si – Monatsh. Chem. – 1961. – Vol. 92 [5]. – P. 967-980.
52. Maxwell W.A. Smith R.W. Thermal shock resistance and high temperature strength of a molybdenum disilicide-aluminium oxide ceramic [Elektronnyj resurs] – Elektron. tekstovye dan. - National Advisory Committee for Aeronautics Res. Memo. E53F26. - 1953 – Rezhim dostupa :<http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/9930087811.pdf>.
53. Gac F.D., Petrovic J.J. Feasibility of a Composite of SiC Whiskers in an MoSi<sub>2</sub> Matrix – J. Am. Ceram. Soc. – 1985. – Vol. 68 [8]. - P. 200-201.
54. High Temperature Structural Silicides. Pros. of the First Hihg Temperature Structural Silicides Workshop, USA, 1991 - Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1992. - 278 p.
55. Khanra G.P., Jha A.K., Kumar S.G. Development of MoSi<sub>2</sub>-SiC Component for Satellite Launch Vehicle – ISRN Metallurgy. – 2012. - ID 670389, 6 p.
56. Petrovic J.J. Toughening Strategies for MoSi<sub>2</sub>-Based High Temperature Stru-ctural Silicides – Intermetallics. – 2000. - No. 8. –P. 1175-1182.
57. Chin S., Anton D., Giamei A. Ternary MoSi<sub>2</sub> Compounds for High Temperature Structural Applica-tions – MRS Proceed. – 1993. – Vol. 322. - P. 423.
58. Kanthal Super Electric Heating Element Handbook / [Edit by Texter med Tryck AB Hallstahammar]. - PRIMATryck, Hallstahammar, 1999. – 147 p.
59. Milne John E. Molybdenum Disilicide as an Appliance Heating Element – JOM. – 1987. – Vol. 39. – Is. 2. – P. 62.

60. Nechiporenko E.P., Petrichenko A.P., Pavlenko Yu.B. Zashhita metallov ot korrozii [Protect metals from corrosion]. – H.: «Vishcha shkola», 1985. – 112 p. (In Russian)
61. Dzhadykevich Yu.V. Zharostojkie pokrytija dlja molibdena i splavov na ego osnove (obzor) [Heat-resistant coatings for molybdenum and its alloys (Review)]. – Poroshkovaja metallurgija. – 1988. – No. 2. – P. 43–48. (In Russian)
62. Tatemoto K., Ono Y., Suzuki R. O. Silicide coating on refractory metals in molten salt – Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2005. – Vol. 66. – No. 2-4 [Special Issue]. – P. 526-529.
63. M'jurarka Sh., Baranova V.V., Chistjakova Ju.D. Silicidy dlja SBIS [Silicides for VLSI]. – M.: Mir, 1986. – 176 p. (In Russian)
64. Gershinskij A.E., Rzhavov A.V., Cherenkov E.I. Tonkoplnochnye silicidy v mikroelektronike [Thin film suicides in microelectronics]. – Mikroelektronika, 1982. – Vol. 2. – Vyp.2. – P.83-94. (In Russian)
65. Zubarev E.N. Reakcionnaja diffuzija v nanorazmernyh sloistyh sistemah metall/kremnij [Reaction diffusion in layered systems of nanoscale metal / silicon]. – Uspehi fizicheskikh nauk. – 2011. – Vol. 181. – No. 5. – P. 491-520. (In Russian)
66. Azarenkov N.A., Kirichenko V.G., Lytovchenko S.V., Nechiporenko E.P. Problemy sovremennogo materialovedenija. Fundamental'nye i prikladnye issledovanija na kafedre materialov reaktorostroenija HGU [The problems of modern materials. Basic and applied research in the department of materials of reactor KSU]. – Visnyk Harkivs'kogo universytetu. – 1999.- No. 443, ser. fizichna “Jadra, chastinki, polja”, vyp. 2 (6). – P. 73-76. (In Russian)
67. Azarenkov M.O. Beresnev V.M., Lytovchenko S.V. Funkcional'ni materialy ta pokrytija : navchal'nyj posibnyk [Functional materials and coatings: Tutorial]. – H.: HNU imeni V.N. Karazina, 2013. – 208 p. (In Ukrainian)
68. Lytovchenko S.V., Chishkala V.A., Maslova T.S. Povyshenie stabil'nosti mnogofaznyh silicidnyh pokrytij na molibdene [Improved stability of multiphase coatings on molybdenum silicides]. – Vestnik nacional'nogo tehnic. universiteta «HPI», tem. vypusk «Himija, himicheskaja tehnologija i ekologija». – 2005. – No. 52. – P. 94-98. (In Russian)
69. Pashaev I.G. Izuchenie svojstv kontaktov kremnija s bar'erom Shottki, izgotovlennyh na osnove amorfnyh i polikristallicheskikh razlichnyh metallicheskikh splavov [Studying the properties of silicon Schottky barrier contacts made on the basis of amorphous and polycrystalline different metal alloys]. – Uspehi fiz. met. – 2012. – Vol. 13. – P. 397–416. (In Russian)
70. Fathi H. Historical Introduction to Refractory Metals – Mineral Processing and Extractive Metallurgy Rev. – 2001. – Vol. 22. – Is. 1 - C. 25 - 53.
71. Tret'jakov V.I., Kljachko L.I. Tverdye splavy, tugoplavkie metally, sverhtverdye materialy [Hard alloys, refractory metals, superhard materials]. – M.: ID «Ruda i Metally», 1999. – 264 p. (In Russian)
72. Marmer Je.N., Gurvich O.S., Mal'ceva L.F. Vysokotemperaturnye materialy [High-temperature materials]. – M.: Metallurgija, 1967. – 216 s. (In Russian)
73. Simsa Ch.T., Stoloffa N.S., Xagelja U.K. Supersplavy II: Zharoprochnye materialy dlja ajerokosmicheskikh i promyshlennyh jenergoustanovok [Superalloys II: Heat-resistant materials for the aerospace and industrial power plants]. – M.: Metallurgija, 1995. — 384 p. (In Russian)
74. Ulig G.G., Revi R.U., Suhotina A.M. Korrozija i bor'ba s nej. Vvedenie v korrozionnuju nauku i tehniku [Corrosion and the fight against it. Introduction to corrosion science and technology]. – L. Himija, 1989. — 456 p. (In Russian)
75. Keshe G. Korrozija metallov. Fiziko-himicheskie principy i aktual'nye [Corrosion of metals. Physico-chemical principles and Challenges]. – M.: Metallurgija, 1984. – 400 p. (In Russian)
76. Kelly A. Concise encyclopedia of composite materials. – Pergamon Press, 1994. – 349 p.
77. Bjalobzheskij A.V., Cirilin M.S., Krasilov B.I. Vysokotemperaturnaja korrozija i zashhita sverhtugoplavkikh metallov [High-temperature corrosion and protection in excess of refractory metals]. – M.: Atomizdat, 1977. – 224 s. (In Russian)
78. Samsonov G.V., Jepik A.P. Tugoplavkie pokrytija [Refractory coatings]. – M.: Metallurgija, 1973. – 400 p. (In Russian)
79. Zmij V.I., Ruden'kij S.G. Reakcionno-aktivirovannaja diffuzija i vakuumnye pokrytija [The reactive activated diffusion and vacuum coating]. – Har'kov: NNC HFTI, 2010. – 158 p. (In Russian)
80. Patent 2178958 Russian Federation, MPK7 H05B3/10, C04B35/56. Zharostojkij material [Heat-resistant material]/ Gnesin B.A.; Gurzhiyanc P.A.; zajavitel' i patentoobladatel' Institut fiziki tverdogo tela RAN [The applicant and the patentee Institute of Solid State Physics] [Russian Federation, MPK7 H05B3 / 10, C04B35 / 56. heat-resistant material]. – No. 2000103649/09; zajavl. 17.02.00; opubl. 27.01.02, Bjul. No. 3. (In Russian)
81. Nechiporenko E.P., Lytovchenko S.V., Chishkala V.A. O probleme nagrevatelej dlja jelektropechej [On the problem of electric heaters]. – Sb. nauchnyh trudov NIOgneuporov. – Har'kov: Karavella, 2000. – No. 100. – P. 49-55. (In Russian)
82. Hongming Zhou, Jian Li, Danqing Yi. Microstructures and Mechanical Properties of Hot-Pressed MoSi<sub>2</sub>-Matrix Composites Reinforced with SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Particles – ISRN Materials Science. – 2012. – No. 1. – ID 180750. – 8 p.
83. Weaver J.H. Moruzzi V.L., Schmidt F.A. Experimental and Theoretical Band Structure Studies of Refractory Metal Silicides – Physical Review B. – 1981. – Vol. 23. – P. 2916-2922.
84. Chandra T., Tsuzaki K., Militzer M., Ravindran C. Manufacturing and Oxidation Behavior of Silicide-Based Nanocomposite Coatings on Refractory Metals by Displacement Reaction – Materials Science Forum. – 2007. – Vol. 539 - 543. – P. 135-140.
85. Sivakova E.V., Stroev A.S., Lashko N.F. Mehanizm zashchitnogo dejstvija silicidnyh pokrytij na molibdene – Vysokotemperaturnye pokrytija [The mechanism of the protective effect of molybdenum silicide coverages on]. – M.-L.: Nauka, 1967. – P. 116–120. (In Russian)
86. Cirilin M.S., Vasil'ev A.N., Bjalobzheskij A.V. Zharostojkost' silicidnogo pokrytija na splave Mo-47 % Re [Heat resistance silicide coating on an alloy of Mo-47% Re] // Zashhita metallov. – 1979. – No. 5. – P. 602–605. (In Russian)
87. Bjalobzheskij A.V., Krasilov B.I., Cirilin M.S. Modificirovannye diffuzionnye silicidnye pokrytija dlja zashhity molibdena ot okislenija – Zashhitnye pokrytija na metallah [Modified silicide diffusion coating for protection against oxidation of molybdenum]. – K.: Nauk. dumka, 1973. – Vyp. 7. – S. 90–93. (In Russian)
88. Krasilov B.I., Bjalobzheskij A.V., Cirilin M.S. Formirovanie i vysokotemperaturnoe okislenie pokrytija tipa Mo-Si-B [Formation and high temperature oxidation coating such as Mo-Si-B]. – Zashhitnye pokrytija na metallah. – K.: Nauk. dumka, 1975. – Vyp. 9. – S. 130–133. (In Russian)
89. Borisov V.G., Shherbakov Je.D., Krumina N.K. Diffuzionnye Si-Cr-Fe-pokrytija na molibdene [Diffusion Si-Cr-Fe-coating

- on molybdenum]. – Metallurgija. – Minsk: Nauka i tehnika, 1976. – Vyp. 8. – P. 53–55. (In Russian)
90. Schlichting J. Einfluß von Germanium auf das Oxidationsverhalten von Molybdendisilid – Planseeber. Pulvermet. – 1979. – No. 3. – P. 148–153.
  91. Burykina A.L., Dzhadykevich Yu.V., Jepik A.P., Sosnovskij L.A. Primenenie boridnyh pokrytij v kachestve diffuzionnyh bar'erov dlja tugoplavkih metallov [The use of boride coatings as barriers to diffusion of refractory metal]. – Neorganicheskie i organosilikatnye pokrytija. – L.: Nauka, 1975. – P. 195–203. (In Russian)
  92. Dzhadykevich Yu.V. Strukturoobrazovanie pri vysokotemperaturnom okislenii borosilicidnogo pokrytija [Pattern formation in high-temperature oxidation coating borosilicide] // Fizika i himija obrab. materialov. – 1984. – No. 5. – P. 61–64. (In Russian)
  93. Patent 89923 Ukraine, MPK S23S14/06, S23S14/08, S23S14/14, V23V27/14. Rizal'nyj instrument z trysharovym pokryttjam [Cutting tools with a three-layer coating] / Azarenkov M.O., Beresnev V.M., Klymenko S.A., Kopejkina M.Yu., Lytovchenko S.V., Pogrebnyak O.D., Grycenko V.I., Malikov L.V., Turbin P.V., Farenok V.I. ; zajavnyk i vlasnyk Harkivsk'kyj nacional'nyj universytet imeni V.N. Karazina [The applicant and owner of Kharkiv National University VN Karazin]. - No. a 2009 03770 ; zajavl. 17.04.2009 ; opubl. 10.03. 2010. Bjul. No. 5. (In Ukrainian).
  94. Dzhadykevich Yu.V. Povyshenie zharostojkosti tugoplavkih metallov [Increased heat resistance of refractory metals]. – Neorgan. mater. – 1994. – Vol. 30. – No. 11. – P. 1405–1408. (In Russian)
  95. Lahtin Ju.M., Arzamasov B.N. Himiko-termicheskaia obrabotka metallov [Chemical heat treatment of metals].– Ju. M.Lahtin,– M.: Metallurgija, 1985. – 424 s. (In Russian)
  96. Ivanov V.E., Nechiporenko E.P., Zmij V.I. Izuchenie reakcionnoj diffuzii v sisteme molibden – kremnij [The study of reaction diffusion in the system molybdenum - silicon]. – Fizika metallov i metallovedenie, 1965. – Vyp. 1. – P. 94 - 99. (In Russian)
  97. Zmij V.S., Serjugina A.S. Kinetika i mehanizm reakcionnoj diffuzii v sistemah s maloj oblast'ju gomogennosti – Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy [The kinetics and mechanism of reaction diffusion in a small region of a homogeneous system]. – 1976. – Vol.12, No. 2. – P. 238 - 242. (In Russian)
  98. Azarenkov N.A., Sobol' O.V., Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D., Lytovchenko S.V. Materialovedenie neravnovesnogo sostojanija modifitsirovannoj poverhnosti: monografija [Material non-equilibrium state of the modified surface: monograph].– Sumy : Sumskoj gosudarstvennoj universitet, 2012. – 683 p. (In Russian)
  99. Shirinjan A.S. Reakcionnaja diffuzija v binarnoj tverdogfaznoj nanosisteme – Fizika tverdogo tela. – 2010. - Vol. 52. - Vyp. 6. - S. 1191-1198.
  100. Mehrer H., Schaefer H.E., Belova I.V., Murch G.E. Molybdenum Disilicide - Diffusion, Defects, Diffusion Correlation, and Creep – Defect and Diffusion Forum. – 2012. – Vol. 322. – P. 107-128.
  101. Zmij V.I. Nekotorye voprosy reakcionnoj diffuzii v binarnyh mnogofaznyh sistemah [Some questions of reaction diffusion in binary systems, multiphase] // Metallofizika i novejsie tehnologii. – 1996. - Vol. 18. - No. 1. - S. 53 - 61. (In Russian)
  102. Petrovic J.J. MoSi<sub>2</sub>-Based High-Temperature Structural – MRS Bulletin. – 1993. – Vol. XVIII. - No. 7. - P. 35-40.
  103. Yao Z., Stiglich J., Sudarshan T.S. Molybdenum silicide based materials and their properties – Journal of Materials Engineering and Performance. – 1999. – Vol.8. – Is. 3. – P. 291-304.
  104. Klemm H., Tangemann K., Schubert C., Hermel W. Influence of Molybdenum Silicide Additions on High-Temperature Oxidation Resistance of Silicon Nitride Materials – Journal of the American Ceramic Society. – 1996. – Vol. 79. – P. 2429-2435.
  105. Tortorici P.C., Dayananda M.A. Growth of silicides and interdiffusion in the Mo-Si system – Metallurgical and Materials Transactions A. - 1999. – Vol. 30. – Is. 3. – P. 545-550.
  106. Bartlett R.W., Gage P.R., Larssen P.A. Growth Kinetics of Intermediate Silicides in the MoSi<sub>2</sub>/Mo and WSi<sub>2</sub>/W Systems – Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1964. – Vol. 230. – P. 1528-1535.
  107. Murasheva V.V., Shchetanov B.V., Sevost'janov N.V., Efimochkin I.Yu. Vysokotemperaturnye Mo-Si kompozicionnye materialy (Obzor) [High Mo-Si composite materials (Review)] //– Mezhotraslevoj nauchno-tehnicheskij zhurnal «Konstrukcii iz kompozicionnyh materialov». – 2014. - No. 2. – P. 24 – 35. (In Russian)
  108. Zmij V.I., Ruden'kij S.G. Osobennosti vakuumnogo aktivirovannogo diffuzionnogo nasyshhenija metallov: termodinamika, mehanizm i kinetika [Features vacuum activated metal diffusion saturation: thermodynamics, kinetics and mechanism Features vacuum activated metal diffusion saturation: thermodynamics, kinetics and mechanism] – Metallofizika i novejsie tehnologii. - 1998. – Vol. 20. - No. 10. – P. 69 – 75. (In Russian)
  109. Lytovchenko S.V. Vlijanie himiko-termicheskoj obrabotki na strukturu, fazovyj sostav i svojstva silicidnyh pokrytij na tugoplavkih metallah: dis. ... kand. tehn. Nauk [Influence of chemical and thermal processing on the structure, phase composition and properties of silicide coatings on refractory metals: The PhD thesis]: 05.17.11 – Har'kov, 1991. – 194 p. (In Russian)
  110. Yoon Jin-Kook, Lee Kyung-Hwan, Kim Gyeong-Ho. Growth Kinetics of MoSi<sub>2</sub> Coating Formed by a Pack Siliconizing Process – Journal of Electrochemical Society. – 2004. – Vol. 151. - No. 6. – P. B309-B318.
  111. Lytovchenko S.V., Chishkala V.A., Maslova T.S. Povyshenie stabil'nosti mnogofaznyh silicidnyh pokrytij na molibdene [Increasing the stability of multiphase coatings on molybdenum silicide] // Vestnik nacional'nogo tehnic. universiteta «HPI», tem. vypusk «Himija, himicheskaja tehnologija i jekologija». – 2005. - No. 52. - P. 94-98. (In Russian)
  112. Fitzer E., Matthias K., Wild K. Oxidationskinetik von NbSi<sub>2</sub> und MoSi<sub>2</sub> bei hohen Temperaturen – Angewandte Chemie. – 1969. – Vol. 81. - Is. 22. – P. 932–933.
  113. Ivanov V.E., Nechiporenko E.P., Zmij V.I. Issledovanie kinetiki okislenija disilicida molibdena v intervale 1500 – 1800 °C [Kinetics of the oxidation of molybdenum disilicide in the range of 1500 - 1800° C] // Izvestija AN SSSR. : ser. : Neorganicheskie materialy. – 1965. - No.8. - S.1354-1357. (In Russian)
  114. Yaran Niu, Xiaoi Fei, Hongyan Wang. Microstructure Characteristics and Oxidation Behavior of Molybdenum Disilicide Coatings Prepared by Vacuum Plasma Spraying. – Journal of Thermal Spray Technology. – 2013. - Vol. 22. - Is. 2-3. - P. 96

- 103.
115. Chang Y.A. Oxidation of Molybdenum Disilicide. – Journal of Materials Science - 1969. - No. 4. - P. 641-643
  116. Yuntian T. Zhu., Shu Li, Darryl P. Kinetics and Products of Molybdenum Disilicide Powder Oxidation – J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – V. 85. - No.2. - P. 507–509.
  117. Kurokawa Kazuya., Akira Yamauchi. Classification of Oxidation Behavior of Disilicides – Solid State Phenomena. – 2007. - Vol. 127. – P. 227-232.
  118. Magnéli A., Andersson G., Blomberg B., Kihlberg L. Identification of Molybdenum and Tungsten Oxides – Analytical Chemistry, 1952. – Vol. 24. – P. 1998–2000.
  119. Kyung-Hwan Lee, Jin-Kook Yoon, Gyeong-Ho Kim. Growth behavior and microstructure of oxide scale formed on MoSi<sub>2</sub> coating at 773 K – Journal of Materials Research. – 2004. – Vol. 19. – Iss. 10. – P. 3009-3018.
  120. Meschter P.J. Low-temperature oxidation of molybdenum disilicide. – Metallurgical Transactions A. – 1992. – Vol. 23. – Iss. 6. - P. 1763-1772.
  121. Wirkus C.D., Wilder D.R. High-Temperature Oxidation of Molybdenum Disilicide – Journal of the American Ceramic Society. – Vol. 49. – Is. 4. – P. 173–177.
  122. Westbrook J.H., Wood D.L. “PEST” degradation in beryllides, silicides, aluminides, and related compounds – Journal of Nuclear Materials. – 1964. – Vol. 12. – Iss. 2. – P. 208–215.
  123. Bartlett R.W., McCamont J.W., Gage P.R. Structure and Chemistry of Oxide Films Thermally Grown on Molybdenum Silicides – Journal of the American Ceramic Society. – 1965. – Vol. 48. – Iss. 11. – P. 551–558.
  124. Zhu Y.T., Stans M., Conzone S.D., Butt D.P. Thermal Oxidation Kinetics of MoSi<sub>2</sub>-Based Powders – Journal of the American Ceramic Society. – 1999. – Vol. 82. - P. 2785- 2790.
  125. Wakita A.S., Sigmon T.W., Gibbons J.F. Oxidation Kinetics of Laser Formed MoSi<sub>2</sub> on Polycrystalline Silicon – Journal of Applied Physics. – 1983. – Vol. 54. – P. 2711-2715.
  126. Mochizuki T., Kashiwagi M. Characterization of Thin Film Molybdenum Silicide Oxide – J. Electrochem. Soc.- 1980. – Vol. 127. - Iss. 5. - P. 1128-1135.
  127. Berkowitz-Mattuck J.B., Dils R.R. High Temperature Oxidation II. Molybdenum Silicides. – Journal of The Electrochemical Society. – 1965. – V. 112. – P. 583-589.
  128. Melsheimer S., Fietzek M., Kolarik V. Oxidation of the Intermetallic MoSi<sub>2</sub> and TiSi<sub>2</sub> – A Comparison – Oxidation of Metals. – 1997. – Vol. 47. – P. 139-203.
  129. Svechnikov V.N., Kocherzhinskij Yu.A., Jupko L.M. Diagramma sostojanija sistemy molibden - kremnij [Phase diagram of the system molybdenum - silicon] // Diagrammy sostojanija metallicheskih sistem. – M.: Nauka, 1971. – P.116 - 119. (In Russian)
  130. Nechiporenko E.P., Poltavcev N.S., Kapustin V.L., Kondratov Yu.T. Oblast' gomogenosti MoSi<sub>2</sub> [The homogeneity region MoSi<sub>2</sub>] // Izv. AN SSSR. Neorg. mater. - 1973. – Vol. 9. - P. 1829-1830. (In Russian)
  131. Svechnikov B.H., Kocherzhinskij Ju.A., Jupko L.M. Svoystva silicidov perehodnyh metallov [Silicides properties of transition metals] // DAN USSR. - 1970. - No. 6. - P. 553. (In Russian)
  132. D.L.Rainey, O.C. Sheese. Recent Advances in Electric Furnace Design to Meet Stringent Requirements of Processes. – Industrial Heating. - May 1983. - P. 6-9.
  133. Zhukov L.L., Plemjannikova I.M., Mironova M.N. Splavy dlja nagrevatelej [Alloys for heaters]. – M.: Metallurgija : 1985. – 144 p. (In Russian)
  134. Karbidkremnievye nagrevateli dlja pechej soprotivlenija [Elektronnyj resurs] [Silicon carbide heaters for furnaces [electronic resource]] / HiTech Technical Ceramics - Informacionnyj resurs po kontrol'no-izmeritel'nyj priboram i avtomatike – Elektron. dannye // Rezhim dostupa: <http://www.hitech-ceramics.com/silicon-carbide.html> (In Russian)
  135. Fel'dman I.A., Gutman M.B., Rubin G.K. Raschet i konstruirovanie nagrevatelej elektropechej soprotivlenija [Calculation and design of electric resistance heaters]. – M. : Energija, 1966. – 104 p. (In Russian)
  136. Kislyj P.S., Badjan A.H., Kindysheva V.S. Vysokotemperaturnye nemetallicheskie nagrevateli [High temperature non-metallic heaters]. – Kiev : Naukova Dumka, 1981. – 160 p. (In Russian)
  137. Andrianov M.A., Balkevich V.L., Sotnikov V.E. Ispol'zovanie hromita lantana dlja izgotovlenija elektronagrevatelej [The use of lanthanum chromite for the manufacture of electric heaters] // Ogneupory. – 1980. - No. 11. – P. 42-46. (In Russian)
  138. A.s. 1156356 SSSR, MKI5 S 04 V 35/48. Jelektroprovodnyj keramicheskij material [Electrically conductive ceramic material] / Ju.S. Toropov, T.V. Chusovitina, G.S. Matvejchuk, S.Yu. Pliner, V.S. Popova (SSSR) – No. 3669419/33, zajavl. 05.12.1983, opubl. 23.08.1991, Bjull. 31. (In Russian)
  139. Patent 2178958 Rossijskaja Federacija, MPK7 H05B3/10, C04B35/56. Zharostojkij material [heat-resistant material] / Gnesin B.A.; Gurzhijanc P.A.; zajavitel' i patentoobladatel' Institut fiziki tverdogo tela RAN [the applicant and the patentee Institute of Solid State Physics]. – No. 2000103649/09; zajavl. 17.02.00; opubl. 27.01.02, Bjul. No. 3. (In Russian)
  140. Patent 2154122, Rossijskaja Federacija, MPK C22C29/02, C22C29/18, H05B3/14. Kompozicionnyj zharostojkij i zharoprochnyj material [The composite heat-resistant and heat-resistant material] / Gnesin B.A.; Epel'baum B.M.; Gurzhijanc P.A.; zajavitel' i patentoobladatel' Institut fiziki tverdogo tela RAN [the applicant and the patentee Institute of Solid State Physics]. - No. 98113544/02; zajavl. 07.07.1998; opubl. 10.08.2000. (In Russian)
  141. Gnesin B.A., Gnesin I.B. Vozmozhnosti primenenija novyh kompozicionnyh materialov tipa «REFSIK» pri izgotovlenii termopenetratorov dlja prodelyvanija otverstij [The possibilities of application of new composite materials such as "REFSIK" in the manufacture of termopenetratorov for making holes] / Materialy mezhdunarodnogo foruma «Innovacionnye tehnologii i sistemy»: — Minsk: GU «BelISA», 2006. — 156 p. (In Russian)
  142. A.s. 1148129 SSSR, MKI4 N 05 V 3/10. Jelektroagrevatel'nyj jelement [Electric heating element] / E.P. Nechiporenko, A.P. Petrichenko, Yu.B. Pavlenko, V.A. Chishkala (SSSR) – No. 3559508/24-07, zajavl. 23.12.1982, opubl. 30.03.1985, Bjull. 12. (In Russian)

PACS: 87.14.Cc, 87.16.Dg

## NOVEL FLUORESCENT NEAR-INFRARED AGENT FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

V. Trusova<sup>1</sup>, G. Gorbenko<sup>1</sup>, T. Deligeorgiev<sup>2</sup>, N. Gadjev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Department of Nuclear and Medical Physics, V.N. Karazin Kharkov National University  
4 Svobody Sq., Kharkov, 61022, Ukraine*

<sup>2</sup>*Department of Applied Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Sofia  
1164 Sofia, Bulgaria*

e-mail: [valeriya.m.trusova@gmail.com](mailto:valeriya.m.trusova@gmail.com)

Received September 26, 2016

Squaraines represent a class of organic dyes operating in red and near-infrared regions. Due to their unique optical characteristics, such as high extinction coefficients, reduced background fluorescence and light scattering, photostability, these fluorophores attract ever-growing attention as prospective bioimaging agents. The present contribution overviews the spectral properties and some biological applications of the novel squaraine dye SQ-1. This probe was found to possess very high lipid-associating ability manifesting itself in a sharp increase of its emission. Binding of SQ-1 to the lipid bilayers containing zwitterionic and anionic lipids was found to be controlled mainly by hydrophobic interactions. Analysis of SQ-1 spectral behavior in the model membrane systems containing heme proteins revealed the dye sensitivity to the reactive oxygen species. This effect was supposed to originate from the reaction between lipid radicals and SQ-1 occurring at the squaric moiety or in its vicinity. Resonance energy transfer studies highlight the applicability of SQ-1 to structural characterization of amyloid fibrils.

**KEYWORDS:** squarylium dye, membrane, partitioning coefficient, lipid peroxidation, amyloid fibrils

### НОВЫЙ ДЛИННОВОЛНОВОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ ЗОНД ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В. Трусова<sup>1</sup>, Г. Горбенко<sup>1</sup>, Т. Делигеоргиев<sup>2</sup>, Н. Гаджев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Кафедра ядерной и медицинской физики, Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина  
пл. Свободы 4, Харьков, 61022, Украина*

<sup>2</sup>*Кафедра прикладной органической химии, Университет Софии  
1164 София, Болгария*

Сквараины представляют собой класс органических красителей, функционально активных в красной и ближней инфракрасной областях. Благодаря их уникальным оптическим характеристикам, в частности, высокому коэффициенту экстинкции, низкому фоновому сигналу, высокой фотостабильности, эти флуорофоры привлекают внимание как перспективные агенты для визуализации биомолекул. В данной работе охарактеризованы спектральные свойства и некоторые аспекты биологического применения нового сквараинового зонда SQ-1. Выявлено, что данный зонд обладает высокой липид-связывающей способностью, что выражается в значительном увеличении интенсивности флуоресценции. Обнаружено, что ассоциация SQ-1 с липидными бислоями, состоящими из цвиттерийных и анионных липидов, контролируется гидрофобными взаимодействиями. Анализ спектрального поведения SQ-1 в модельных мембранных системах, содержащих гемовые белки, показал, что зонд чувствителен к реактивным формам кислорода. В основе этого эффекта лежит, предположительно, взаимодействие радикалов липидов с зондом, что сопровождается дестабилизацией сквараинового мостика. Исследование индуктивно-резонансного переноса энергии выявило принципиальную возможность применения SQ-1 для структурной характеристики амилоидных фибрилл.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** сквараиновый зонд, мембраны, коэффициент распределения, перекисное окисление липидов, амилоидные фибриллы

### НОВИЙ ДОВГОХВИЛЬОВИЙ ФЛОУРЕСЦЕНТНИЙ ЗОНД ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

В. Трусова<sup>1</sup>, Г. Горбенко<sup>1</sup>, Т. Делигеоргиев<sup>2</sup>, Н. Гаджев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Кафедра ядерної та медичної фізики, Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна  
м. Свободи 4, Харків, 61022, Україна*

<sup>2</sup>*Кафедра прикладної органічної хімії, Університет Софії  
1164 Софія, Болгарія*

Сквараїни представляють собою клас органічних барвників, функціонально активних у червоній та ближній інфрачервоній областях. Завдяки їх унікальним оптичним характеристикам, зокрема, високому коефіцієнту екстинкції, низькому фоновому сигналу, високій фотостабільності, ці флуорофори привертають увагу як перспективні агенти для візуалізації біомолекул. У даній роботі охарактеризовані спектральні властивості та деякі аспекти біологічного використання нового сквараїнового зонду SQ-1. Виявлено, що даний зонд має високу ліпід-асоціюючу здатність, що виражається у значному зростанні інтенсивності флуоресценції. Показано, що асоціація SQ-1 із ліпідними бішарами, що містять цвіттерійні та аніонні ліпіди, контролюється гідрофобними взаємодіями. Аналіз спектральної поведінки SQ-1 у модельних мембранных системах, що містили гемові білки, показав, що зонд чутливий до реактивних форм кисню. В основі цього ефекту лежить, згодом, взаємодія радикалів ліпідів із зондом, що супроводжується дестабілізацією сквараїнового мостика. Дослідження індуктивно-резонансного переносу енергії виявило можливість використання SQ-1 для структурної характеристики амілоїдних фібрилл.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** сквараїновий барвник, мембраны, коефіцієнт розподілу, перекисне окислення ліпідів, амілоїдні фібрили

The past decades have seen a renaissance of fluorescence-based approaches and methodologies reflected in the expansion of fluorescence application not only in biophysics and biochemistry, but also in medical diagnostics and treatment, flow cytometry, biotechnology, genetics, etc. [1-4]. The widespread use of fluorescence spectroscopy as a powerful analytical tool is determined by its high sensitivity, resolution, selectivity, noninvasiveness, relative simplicity and rapidity of implementation. A good deal of fluorescent reporter molecules with different spectral characteristics and designed for various purposes are available up to date [5-8]. Among a broad selection of existing fluorophores, one of the leading places belongs to the bright family of squaraine probes [9-11]. Squaraines represent the 1,3-disubstituted derivatives of squaric acid with a general donor- $\pi$ -acceptor- $\pi$ -donor configuration distinguished by a planar rigid geometry containing electron-withdrawing central moiety and two electron-donating groups [12]. Such a structure ensures the advantageous optical and physicochemical properties of squaraine fluorophores, including sharp and intense absorption in the red visible region ( $>600$  nm), reduced background signal, high extinction coefficients and quantum yield, photo- and chemical stability, to name only a few. Due to their attractive absorption and fluorescence characteristics, squaraine probes have proved their versatility in a wide range of applications. Specifically, these compounds were used as prospective semi- and photoconducting materials in optical recording media, organic solar cells, xenography, nonlinear optics [13,14]. Furthermore, squaraines were employed as colorimetric sensors for detection of metal ions, such as  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ , where these mesoionic dyes serve as  $\pi$ -donor ligands [15,16]. In addition, squaraine dyes are thought to represent the second generation of photosensitizers for photodynamic therapy [17]. Accordingly, clinical investigations showed that squaraines are nontoxic in dark but exhibit high photodynamic potential against tumor cells when exposed to light. Finally, squaraines turned out to be extremely promising in biomedical imaging since they absorb and emit in so-called optical window where the majority of biomolecules are spectroscopically inactive. Squaraines were recruited as covalent and noncovalent proteins markers [18], reporter molecules for tracing the membrane-related processes [19,20], or fluorescent probes for two- and multiphoton fluorescence bioimaging in *ex vivo* and *in vitro* studies [21]. The present work is intended to expand the application of squaraine dyes as biomolecule sensors. Specifically, in this contribution, which represents the quintessence of our previous studies [22-24], we highlight some interesting features of the novel squaraine fluorophore SQ-1, concerning its i) lipid-associating behavior; ii) potential in biosensing area, particularly, in free radical detection; iii) informativeness in structural characterization of amyloid fibrils.

## MATERIALS AND METHODS

### Materials

Squaraine dye SQ-1 and its structural analog, the polymethine dye V2, having the same end groups as SQ-1, but lacking the central squaric moiety, were synthesized at the Faculty of Chemistry, University of Sofia [22]. Egg yolk phosphatidylcholine (PC), phosphatidylglycerol (PG) and beef heart cardiolipin (CL) were purchased from Avanti Polar Lipids (Alabaster, AL). Chicken egg white lysozyme was from Sigma (St. Louis, MO, USA). Horse heart cytochrome *c* (ferric form) was from Fluka (Buchs, Switzerland). Horse blood methemoglobin, thiourea (TM) and butylated hydroxytoluene (BHT) were purchased from Reanal (Hungary). Iron sulfate ( $\text{FeSO}_4$ ) and ascorbate were from Sigma Aldrich (Germany). All other chemicals were of analytical grade and used without further purification.

### Preparation of lipid vesicles

Unilamellar lipid vesicles composed of neat PC and its mixtures with CL or PG were prepared by the extrusion method [25]. Appropriate amounts of lipid stock solutions were mixed in ethanol, evaporated to dryness under a gentle nitrogen stream, and then left under reduced pressure for 1.5 h to remove any residual solvent. The obtained thin lipid films were hydrated with 1.2 ml of 5 mM  $\text{NaP}_i$  buffer (pH 7.4) at room temperature. Thereafter lipid suspensions were extruded through a 100 nm pore size polycarbonate filter (Nucleopore, Pleasanton, CA). The phospholipid concentration was determined according to the procedure of Bartlett [26].

### Preparation of lysozyme fibrils

The reaction of lysozyme fibrillization was initiated using the approach developed by Holley and coworkers [27]. Protein solutions (3mg/ml) were prepared by dissolving lysozyme in deionized water with subsequent slow addition of ethanol to a final concentration 80%. Next, the samples were subjected to constant agitation at ambient temperature. This resulted in the formation of lysozyme fibrils over a time course of about 30 days. The amyloid nature of fibrillar aggregates was confirmed in Thioflavin T assay.

### Fluorescence measurements

Steady-state fluorescence spectra were recorded with LS-55 spectrofluorimeter equipped with a magnetically stirred, thermostated cuvette holder (Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield, UK). Fluorescence measurements were performed at 20°C using 10 mm path-length quartz cuvettes.

The quantum yield of SQ-1 ( $Q_{SQ-1}$ ) was estimated using Cy5 as a standard ( $Q_{Cy5}=0.28$  [28]) according to the relationship:

$$Q_{SQ-1} = \frac{Q_{Cy5} (1 - 10^{-A_{Cy5}}) S_{SQ-1}}{(1 - 10^{-A_{SQ-1}}) S_{Cy5}}, \quad (1)$$

where  $A_{Cy5}$  and  $A_{SQ-1}$  stand for the absorbances of Cy5 and SQ-1, respectively, at the excitation wavelength;  $S_{Cy5}$  and  $S_{SQ-1}$  are the integrated areas of fluorescence spectra of Cy5 and SQ-1, respectively.

### Quantum chemical calculations

Quantum chemical calculations were made using Win-Gamess software with the 6-31G(d,p) basis set, in the framework of density functional theory (DFT) and B3LYP functional. For optimization of SQ-1 ground state geometry semiempirical AM1 method with added polarization (1) and diffuse (1) functions on heavy atoms, and a polarization function on hydrogen atoms was used. All calculations were performed in gas phase.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Optical properties of SQ-1 and quantum chemical calculations

SQ-1 is characterized by symmetric zwitterionic structure with central squarate bridge and two butyl tails connected to the heterocyclic chromophore moieties. Electronic symmetry of this dye results in intense and sharp absorption spectrum with a dominant maximum at 662 nm and a shoulder around 614 nm (Fig. 1, A). SQ-1 was found to be nearly non-fluorescent in aqueous media but exhibit intense emission in ethanolic solutions, centered at 683 nm (Fig. 1, B). Notably, the Stokes shift of SQ-1 is relatively small (*ca.* 21 nm).

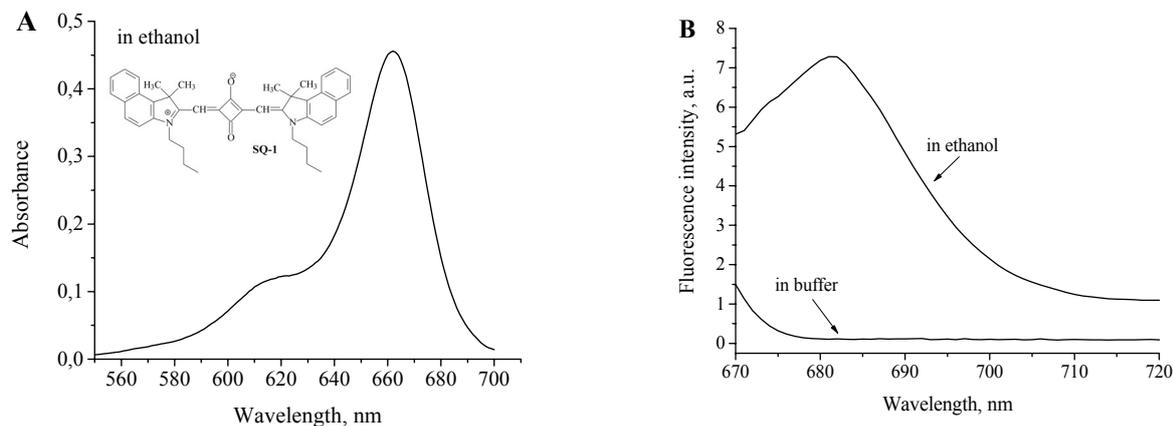


Fig. 1. SQ-1 absorption (A) and fluorescence (B) spectra  
Shown in the inset is the chemical structure of SQ-1

To get further insights into the physicochemical properties of SQ-1 we performed the quantum-chemical calculations, which yielded the following molecular descriptors: a) descriptors of molecular geometry –  $CA$ ,  $CV$  (cosmo area (solvent-accessible area) and cosmo volume (molecular volume), respectively),  $L$ ,  $W$ ,  $H$  (the length, width and height of the molecule, respectively),  $\varphi$  (dihedral angle of the molecule, or the angle of the rotation of central squarate moiety around the side groups of SQ-1), b) descriptors of electronic structure –  $\sum Q(N)$ ,  $\sum Q(C)$  (the sum of the charges on C and N atoms, respectively),  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$  (the energies of the highest occupied and the lowest unoccupied molecular orbitals, respectively),  $\mu_g$ ,  $\mu_e$  (the dipole moments of the ground and excited states, respectively),  $q_g$ ,  $q_e$  (total charge on the donor group (side groups of SQ-1) in the ground and excited states, respectively),  $E_g$ ,  $E_e$  (the energies of the ground and excited states),  $\Delta E_e$  (the energy of vertical transition from the ground state to the lowest non-relaxed excited state,  $S_0 \rightarrow S_1^{abs}$ ),  $f$  (the oscillator strength), c) descriptors of intermolecular interactions –  $\log P$  (octanol/water partition coefficient),  $P$  (polarization of the molecule at electric field strength of 0 eV). The results of quantum-chemical calculations are given in Table 1.

The most interesting findings can be summarized as follows:

- the difference between  $E_{LUMO}$  and  $E_{HOMO}$  (the so-called HOMO/LUMO gap) is *ca.* 5.1 eV suggesting the high stability of SQ-1;
- the ground and excited state dipole moments have similar values. This finding correlates with the experimentally observed small Stokes shift and may underlie the insensitivity of SQ-1 spectral behavior to the effects of red-edge excitation shift;

- SQ-1 is characterized by small values of dihedral angle (*ca.* 12°) and height (2.9 Å) implying a high degree of planarity of the molecule;
- $\log P$  for SQ-1 is  $\sim 6$ , pointing to a high lipophilicity of the dye. Thus, it might be expected that SQ-1 would display a strong affinity for lipid membranes. Indeed, as will be shown in the next section, our experimental results corroborate these theoretical predictions.

Table 1.

Quantum chemical characteristics of SQ-1

$CA, \text{Å}^2$	$CV, \text{Å}^3$	$E_{HOMO}, \text{eV}$	$E_{LUMO}, \text{eV}$	$\log P$	$\sum Q(N)$	$\sum Q(C)$	$L, \text{Å}$	$W, \text{Å}$	$H, \text{Å}$
605	780	-7.0	-1.9	6.08	-0.38	-5.38	17.0	9.4	2.9
$P, \text{Å}^3$	$\mu_g, \text{D}$	$\mu_e, \text{D}$	$E_g, \text{Hartree}$	$f$	$\Delta E_e, \text{cm}^{-1}$	$E_e, \text{Hartree}$	$\varphi, \text{deg.}$	$q_g$	$q_e$
87	2.09	2.09	-1885.751	1.201	17011	-1885.674	12	0.45	-0.12

### SQ-1 binding to lipid membranes

The development of highly specific fluorescent probes for tracing the membrane-related processes still represents one of the major challenges in the membrane studies. One of the obstacles limiting the applicability of the available fluorophores lies in the overlap between the spectra of reporter molecules with those of the membrane components, especially proteins. Another problem stems from the requirement of high probe concentration in order to achieve the desirable response. However, being employed in a high concentration, the organic dye may affect the physicochemical properties of the lipid bilayer. In this regard, squaraine dyes seem to be extremely promising since: i) their spectral responses are not distorted by the background signals (i.e. light scattering, autoabsorption and autofluorescence); and ii) they have an excellent performance at low concentrations. Several successful membrane-specific squaraine fluorophores with attractive optical properties have been designed previously. Specifically, K1350, the novel squaraine derivative has been synthesized and identified as a probe sensitive to the changes in membrane polarity [19]. Next, three new amphiphilic squaraine dyes have been demonstrated to be suitable for fluorescence imaging of plasma membranes [29].

In the present study, we made an attempt to broaden the molecular library of existing membrane probes, representatives of squaraines, by evaluation the lipid-associating potential of SQ-1. To this end, the dye fluorescence spectra were recorded in liposome suspensions at varying lipid concentrations. As shown in Fig. 2, the SQ-1 partitioning into lipid bilayer is followed by a substantial enhancement of the dye fluorescence.

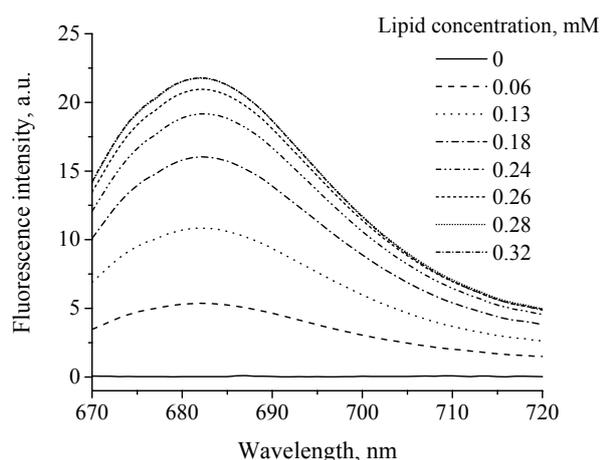


Fig. 2. Emission spectra of SQ-1 upon its binding to PC/CL (5 mol%) lipid vesicles. Probe concentration was 1.4  $\mu\text{M}$ .

decrease in  $k_{nr}$ . The non-radiative deactivation is connected with the fluorophore rotational mobility, which, in turn, strongly depends on the nature of the probe surroundings [30]. The restrictions imposed by a lipid environment hinder the internal motion of SQ-1, decreasing the non-radiative decay rates and giving rise to the increase in the fluorescence quantum yield. Analysis of the chemical structure of SQ-1 allowed us to assume that zwitterionic in nature chromophore of this dye resides at the polar/nonpolar interface while butyl tails penetrate the hydrophobic bilayer

Importantly, the membrane-bound SQ-1 is featured by one-component fluorescence spectra indicating that the probe is in a monomeric form. According to our estimates, the quantum yield of SQ-1 reaches the value  $\sim 0.6$  upon its association with the model lipid membranes. The rise in fluorophore emission is generally interpreted by the probe transfer to the medium with lower polarity and hindered rotation of the fluorophore. According to a classical definition, fluorescence quantum yield  $\phi$  is given by:

$$\phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (2)$$

where  $k_r$  and  $k_{nr}$  are the rates of radiative and non-radiative relaxation processes, respectively [1].

It is assumed that  $k_r$  is independent of the probe environment, while the non-radiative decay processes are affected by the environmental conditions and the probe interactions with its surroundings. Therefore, the increase in fluorescence quantum yield can be attributed to the

region, being oriented parallel to the lipid acyl chains. In such a manner, the probe is immobilized within the membrane, which results in the inhibition of its rotation and the burst of fluorescence. Notably, modification of the physicochemical properties of lipid bilayers by inclusion of 2.5, 5 or 10 mol% of anionic lipid cardiolipin (CL) into phosphatidylcholine (PC) membranes led to insignificant change in SQ-1 fluorescence intensity (increase up to 10% at the highest employed lipid-to-dye molar ratio) suggesting that electrostatic interactions are not predominant in the dye-lipid binding.

To quantify SQ-1 association with liposomes, the dye partition coefficients ( $K_{PL}$ ) have been determined for the different lipid systems. To this end, the experimental dependencies of SQ-1 fluorescence increase on lipid concentration were analyzed within the framework of partition model described in detail in [22]. As seen from Table 2, the recovered partition coefficients are rather high, pointing to a good affinity of SQ-1 for the lipid membranes.

Table 2.

Parameters of SQ-1 partitioning into lipid phase			
System	Partition coefficient	Molar fluorescence, $M^{-1}$	$\chi^2$
PC	2030±325	$3.3 \times 10^7 \pm 510$	0.23
CL2.5	939±97	$7.5 \times 10^7 \pm 643$	0.57
CL5	1079±147	$6.4 \times 10^7 \pm 327$	1.21
CL10	1468±205	$3.7 \times 10^7 \pm 462$	0.74

Interestingly, the  $K_{PL}$  value estimated for PC membranes exceeds those derived for CL-containing bilayers, corroborating the idea that SQ-1 partitioning into lipid bilayer is driven by hydrophobic rather than electrostatic interactions. The obtained results suggest that SQ-1 represents a prospective near-infrared probe for tracing the processes occurring in biological membranes. The key advantages of this fluorophore include the exceptional brightness in lipid media, the high partition coefficients, the absence of J- or H-aggregation in a lipid phase. It should be noted at this point that recent studies of Zhang et al. opened up a new horizon in the studies of squaraine-lipid interactions [31]. Specifically, it was shown that squaraine-functionalized liposomes can serve as stable biocompatible nanoprobe for photoacoustic tomography and tumor imaging. The confinement of squaraines to the lipid vesicles increases the performance of these dyes and provides their target-specific delivery. In view of these findings and the results presented here, one may assume that liposomal forms of SQ-1 may be also used for *in vitro* visualization of tumors.

### SQ-1 as a sensor for lipid peroxidation reactions

At the next stage of exploring the possibilities of using SQ-1 for tracing the processes occurring in biological media, we evaluated the potential of this probe as a sensor for lipid peroxidation (LPO). Lipid peroxidation is a degenerative process that affects the unsaturated membrane lipids under the conditions of oxidative stress. This process involves a chain of free radical reactions initiating the cascade of events that substantially compromise the stability of biological membranes, eventually resulting in the loss of cell functioning and cell death. A lot of markers have been developed to detect the lipid free radicals, the majority of which are based on fluorescein, rhodamine or phosphine derivatives [32-34]. However, there is still a need for new tracers with improved characteristics. In the present work we described the novel fluorimetric assay designed for identification of reactive oxygen species (ROS). Lipid free radicals were generated in the model protein-lipid systems containing heme-proteins – methemoglobin (metHb) and cytochrome *c* (cyt *c*), and lipid vesicles composed of zwitterionic lipid phosphatidylcholine (PC) and its mixtures with 5, 10 or 20 mol% of cardiolipin (CL). These proteins are well-known activators of lipid peroxidation through either the iron-triggered decomposition of lipid hydroperoxides, or Fenton-like reaction, implying the formation of hydroxyl radicals [35,36].

As shown in Fig. 3, association of metHb and cyt *c* with the lipid vesicles was followed by a dramatic decrease of SQ-1 fluorescence. Furthermore, the magnitude of this effect increased with i) the molar fraction of CL, and ii) the time of protein-lipid interactions. Interestingly, in the absence of liposomes fluorescence intensity of SQ-1 was found to increase at increasing concentration of proteins. To prove that the observed changes of SQ-1 fluorescence in the lipid environment are produced by the dye interactions with the protein-induced ROS, analogous kinetic measurements were conducted with the well-known free radical scavengers, butylated hydroxytoluene (BHT) and thiourea (TU). As expected, these antioxidants suppressed the effect of metHb and cyt *c* on SQ-1 fluorescence (Fig. 3). These findings corroborate the idea that SQ-1 decolorization is provoked by the products of lipid peroxidation. Additional evidence for this idea comes from the observation that activation of LPO by metal-catalyzed oxidation system  $FeSO_4 +$  ascorbate (FA) also resulted in the time-dependent decrease in SQ-1 fluorescence intensity.

It is noteworthy in the present context that while interpreting the results described here, one should account for the ability of transition metals to quench the fluorescence of near-infrared dyes [37]. This effect originates from the formation of charge-transfer complex between the metal ion and the dye, which acts as a  $\pi$ -donor ligand. The formation of such a complex perturbs the chromophoric system of the probe, giving rise to the decrease in its fluorescence. To test this possibility, we evaluated the sensitivity of SQ-1 to lipid free radicals, generated by UV irradiation. It appeared that

squaraine dye was virtually non-fluorescent in UV-irradiated liposomes while the irradiation of SQ-1 ethanolic solution was followed by insignificant decrease in the probe emission. These observations suggest that reduction of SQ-1 fluorescence in irradiated membranes stems from the fluorophore interactions with UV-produced ROS. Hence, the revealed bleaching of SQ-1 in the protein-lipid systems cannot be attributed to direct quenching of the dye fluorescence by iron ions, and originates from SQ-1 interactions with LPO products.

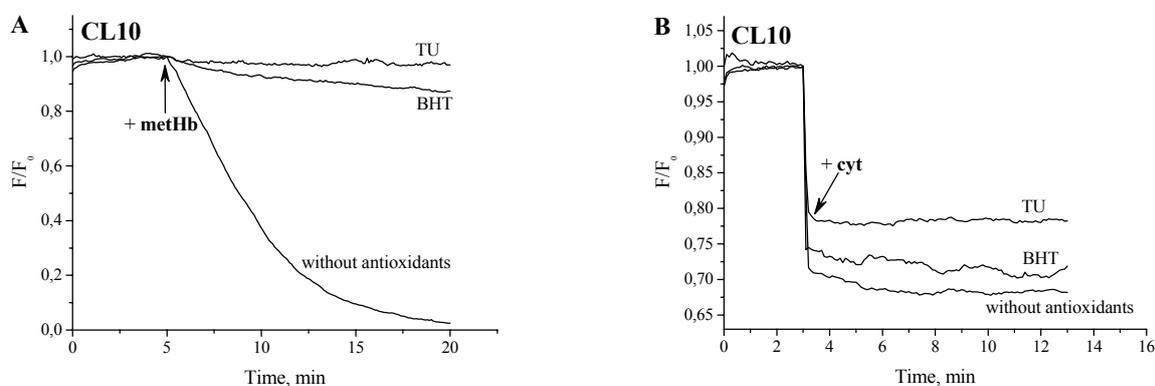


Fig.3. Time-dependent decrease in SQ-1 fluorescence

(A) upon the binding of methemoglobin, (B) cytochrome *c* to PC/CL (10 mol%) liposomes. The concentrations were: lipid – 0.08 mM, SQ-1 – 0.1  $\mu$ M, methemoglobin – 0.5  $\mu$ M, cytochrome *c* – 0.6  $\mu$ M

A question arises what molecular events underlie the decolorization of SQ-1? A vast majority of studies indicate that ROS may exert: i) direct influence on SQ-1 spectral properties via destruction of the probe structure; ii) indirect effect through the alterations in physicochemical properties of dye microenvironment brought about by the free radical-induced perturbations of the membrane structure; or iii) combination of both above cases. Considerable evidence suggests that direct attack of free radicals on the fluorescing compounds is accompanied by a pronounced decrease in fluorescence intensity. Several examples include the quenching of dipyridamole fluorescence by peroxy radicals [38], suppression of 1,3-diphenylisobenzofuran emission by superoxide anion radical [39], degradation of Alexa dye fluorescence by oxygen radicals [40], to name only a few. Giuvarch et al. classified the interactions of ROS species with fluorescent dyes into four main types: i) hydrogen atom abstraction; ii) electrophilic addition on a double bond; iii) oxidation of a double bond; and iv) electron transfer. Based on the results presented here, it seems impossible to identify unequivocally what type of interactions prevails in our systems. In an attempt to discover the structural features of SQ-1 which account for its sensitivity to free radicals, in a separate series of experiments we analyzed the potential of polymethine dye V2, structural analog of SQ-1 without the central squarate bridge, in detecting the lipid free radicals. It appeared that generation of ROS in liposomes by FA system resulted in 70%-decrease in SQ-1 fluorescence and only 30%-drop in V2 emission (data not shown). This finding suggests that the interactions between LPO products and SQ-1 occurs at the cyclobutene ring or in its vicinity. Apparently, free radical attack on the dye breaks down the C–C or C=C bonds adjoining to the central four-membered ring of SQ-1.

Along with this, increasing evidence indicates that lipid peroxidation can provoke profound changes in the structure and dynamics of lipid bilayer including [41-43]: i) increase in bilayer hydration and dielectric constant of a membrane core; ii) decrease in the density of acyl chain packing; iii) interdigitation of lipid tails; iv) rise in membrane viscosity due to cross-linking of free radicals. It cannot be excluded that these processes also contribute to the ROS-induced quenching of SQ-1 fluorescence. To summarize, the results presented in this section, strongly suggest that SQ-1 represents a prospective fluorescent reagent for detection of the reactive oxygen species, and can be used as a component of free radical sensing platforms.

### SQ-1 as a probe for detection and structural characterization of amyloid fibrils

Excellent performance of SQ-1 in the lipid membrane studies allowed us to pose a question of whether this dye is suitable for protein characterization? A good deal of existing data show successful utilization of squaraines as covalent and noncovalent labels. To exemplify, the interaction of these dyes with bovine and human serum albumins was reported to be followed by: a) increase in fluorescence intensity; b) color change from orange to deep purple; and c) red shift in absorption spectra [44-46]. Based on these results, it was concluded that squaraines may serve as dual-mode recognition sensors for serum albumins. Red-shifted absorption, enhanced fluorescence and increased lifetime were also observed upon squaraine complexation with ovalbumin, and the conclusion has been drawn about the applicability of the fluorophores as contrast agents for *in vitro* and *in vivo* protein imaging [47]. In the current contribution, we assessed the sensitivity of SQ-1 to a special class of proteinaceous assemblies, amyloid fibrils. These structures represent highly ordered protein fibrillar aggregates composed of misfolded proteins and sharing a core cross- $\beta$ -sheet structure [48].

Accumulation of amyloid fibrils in different tissues is currently regarded as a hallmark of a wide range of debilitating disorders, including Alzheimer's, Parkinson's diseases, type II diabetes, etc [49]. In view of this, timely detection of fibrillar aggregates is of paramount importance for prevention and inhibition of amyloid growth. A common strategy for the identification of amyloid fibrils is based on the use of specific fluorescent dye Thioflavin T [50]. However, this probe suffers from several drawbacks, associated with its sensitivity to the changes in environmental conditions (pH, ionic strength), the presence of exogenous compounds and the morphology of amyloid fibrils. These considerations highlight the necessity of the development of novel fluorescent markers for pathogenic protein aggregates. In this section, we evaluated the ability of SQ-1 to identify the amyloid structures. Specifically, our goal was two-fold: i) to estimate the parameters of the dye binding to fibrillar protein; and ii) to test the applicability of SQ-1 to structural characterization of amyloid fibrils. As a model protein we utilized hen egg white lysozyme which is highly prone to fibrillization *in vitro* under denaturing conditions.

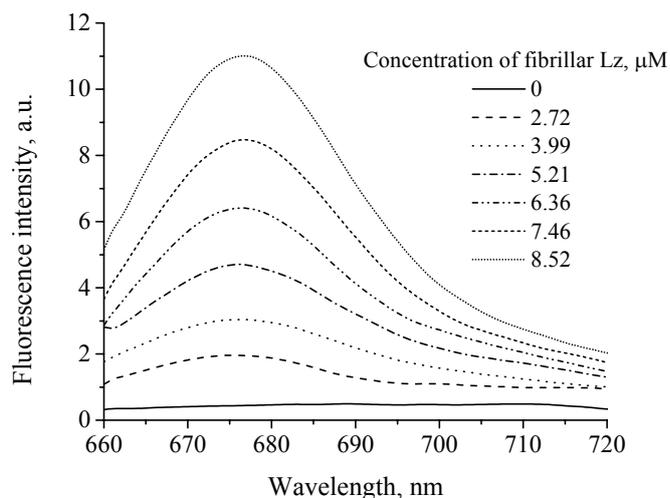


Fig.4. Fluorescence spectra of SQ-1 upon its association with lysozyme amyloid fibrils

is determined by peculiar fluorophore location within the fibril structure [50,51]. It has been proposed that amyloid-specific dyes, such as Thioflavin T, associate with fibrillar aggregates via insertion into the grooves formed between every other row of side chains, with the dye long axis being parallel to the fibril axis. This results in a significant restriction of the dye mobility, and, as a consequence, enhancement of its fluorescence by the orders of magnitude. The average width of such binding channel is about 6.5-6.9 Å [52]. This means that to be accommodated within the groove with the long axis parallel to fibril axis, the "thickness" of the dye molecule should not exceed the above values. As shown in Table 1, the "thickness" of SQ-1, defined as the height therein, is 2.9 Å, which fits the size of the amyloid groove. However, the dimensions of the probe are evaluated neglecting the length of its butyl tails. These hydrophobic chains are likely to hamper the incorporation of the dye molecule into the amyloid channel. Thus, we assumed that the most probable disposition of SQ-1 on the amyloid fibrils involves surface binding of the dye with its tails anchored in the fibril groove.

At the next step of the study the Förster resonance energy transfer (FRET) technique was employed to assess the possibilities of using SQ-1 in structural characterization of amyloid fibrils. Squaraine probes SQ-1 and V2, and aminobenzanthrone dye ABM were recruited as the components of the two donor-acceptor pairs – ABM-SQ-1 and SQ-1-V2. In both cases the addition of acceptor brought about the progressive decrease in donor fluorescence and appearance of the band of acceptor emission. The results of FRET experiments were treated in terms of the stretched exponential model [53]:

$$Q_r = \int_0^{\infty} \exp\left(-\lambda - C_A V_d \Gamma(1-d/6) \lambda^{d/6}\right) d\lambda, \quad (3)$$

where  $\lambda = t/\tau_D$ ,  $\tau_D$  is the donor fluorescence lifetime in the absence of acceptor;  $V_d = \pi^{d/2} R_o^d / \Gamma\left(\frac{d}{2} + 1\right)$  is the volume of  $d$ -dimensional sphere of radius  $R_o$ ,  $d$  is the dimensionality of fluorophore distribution (fractal dimension);  $C_A = C_B / C_P V_{PF}$ ,  $C_P$  is the total protein concentration;  $V_{PF}$  is the volume of lysozyme molecule in a fibrillar state,  $C_B$  is the molar concentration of bound acceptor which was calculated from the results of binding studies.

Fig. 5, A represents the set of model parameters  $\{V_{PF}, d\}$  which provides the best approximation of experimental data assuming that the donors and acceptors are freely rotating ( $\kappa^2 = 0.67$ ). If this assumption is true, the  $\{V_{PF}, d\}$

As seen in Fig. 4, the binding of SQ-1 to lysozyme fibrils is followed by the increase in the dye fluorescence intensity with the spectrum maximum around 677 nm, being suggestive of SQ-1 transfer to nonpolar environment. For quantitative analysis of the dye-protein association, the results of direct and inverse fluorimetric titrations were interpreted within the framework of Langmuir adsorption model [24]. Global fitting of the obtained data yielded the association constant and the number of binding sites, which were found to be  $4.4 \pm 1.1 \mu\text{M}^{-1}$  and  $0.25 \pm 0.08$ , respectively. Notably, Thioflavin T binding constant (*ca.*  $0.04 \pm 0.01 \mu\text{M}^{-1}$ , [24]) is two orders of magnitude lower than that of SQ-1, implying the higher affinity of squaraine dye to the fibrillar lysozyme in comparison with the classical amyloid marker. An increasing number of reports supports the notion that amyloid specificity of the dyes is

curves obtained for the two employed donor-acceptor pairs, would have a point of intersection,  $(V_{PF}^*, d^*)$ , defining the volume per lysozyme monomer and fractal dimension of the protein fibrils.

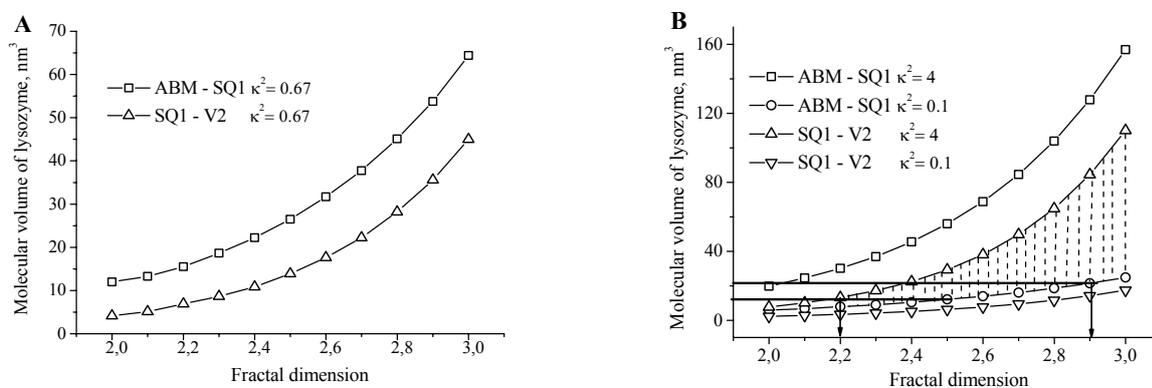


Fig.5. Dependencies of monomer molecular volume on fractal dimension of lysozyme amyloid fibrils calculated from Eq. (4) (A) at fixed, (B) varied values of orientation factor

However, as shown in Fig. 5, B the  $V_{PF}(d)$  dependencies do not intersect, suggesting that the assumption about isotropic value of orientation factor is invalid since the rotation of donors and acceptors is restricted in a fibrillar environment. To overcome the problem of unknown orientation factor, in the following analysis  $\kappa^2$  was varied within the possible limits which embrace all relative orientations of the donor and acceptor dipoles, from perpendicular ( $\kappa^2 = 0$ ) to parallel ( $\kappa^2 = 4$ ). The overlap between the regions which are limited by  $V_{PF}(d)$  values, obtained for the two donor-acceptor pairs, yields the most probable  $\{V_{PF}, d\}$  sets. It turned out that the volume of lysozyme monomer in a fibrillar state lies in a range 12-22 nm<sup>3</sup>, while fractal dimension of fibrillar protein varies from 2.2 to 2.9. Overall, the results outlined in this section, suggest that SQ-1 may be recommended as effective reporter molecule for spectroscopic detection and structural characterization of amyloid fibrils.

### CONCLUDING REMARKS

Overall, the present contribution was intended to demonstrate the versatility of the novel squaraine probe SQ-1 as a prospective agent for a wide variety of bioapplications. This dye exhibits negligible fluorescence in aqueous solutions but shows considerable increase in emission upon conjugation with lipid bilayers, making it an ideal candidate for monitoring the processes occurring in biological membranes. Furthermore, fluorescence kinetic studies revealed the extremely high sensitivity of SQ-1 to the reactive oxygen species, opening the new horizons of squaraines' utilization in free radical sensing. Finally, SQ-1 showed excellent performance in the identification and structural characterization of the protein fibrillar aggregates suggesting its potential application in the design of fluorescence-based assays for early detection of amyloid fibrils and analysis of their microstructure. There is no doubt that potential uses of SQ-1 are not exhausted by the discussed possibilities and new proofs of squaraine versatility will appear soon. The most exciting future directions of SQ-1 use in biomedical research seem to involve: i) evaluating the potential of this probe in photodynamic therapy; ii) designing the reactive form of SQ-1 suitable for covalent protein labeling; iii) synthesis of SQ-1 derivatives with unique selectivity for different types of lipid free radicals.

### REFERENCES

- Lakowicz J.R. Principles of fluorescent spectroscopy, 3<sup>rd</sup> edition. – New York: Springer, 2006.
- Natarajan A.T. Fluorescence in situ hybridization (FISH) in genetic toxicology // J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol. – 2001. – Vol. 20. – P. 293-298.
- Pruitt S.C., Melnicki L.M., Stewart C.C. Analysis of fluorescent protein expressing cells by flow cytometry // Methods Mol. Biol. – 2004. – Vol. 263. – P. 239-258.
- Leblond F., Davis S., Valdes P., Pogue B. Pre-clinical whole-body fluorescence imaging: review of instruments, methods and applications // J. Photochem. Photobiol. B. – 2010. – Vol. 98. – P. 77-94.
- Terai T., Nagano T., Small-molecule fluorophores and fluorescent probes for bioimaging // Pflugers Arch. – 2013. – Vol. 465. – P. 347-359.
- Willems K., Ostroverkhova O., He M., Twieg R., Merner W. Novel fluorophores for single-molecule imaging // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – Vol. 125. – P. 1174-1175.
- Pansare V., Hejazi S., Faenza W., Prud'homme R. Review of long-wavelength optical and NIR imaging materials: contrast agents, fluorophores and multifunctional nano carriers // Chem. Mater. – 2012. – Vol. 24. – P. 812-827.
- Kim E., Lee Y., Lee S., Park S. Discovery, understanding and bioapplication of organic fluorophore: a case study with an indolizine-based novel fluorophore // Acc. Chem. Res. – 2015. – Vol. 48. – P. 538-547.

9. Ramaiah D., Eckert I., Arun K., Weidenfeller, Epe B. Squaraine dyes for photodynamic therapy: mechanism of cytotoxicity and DNA damage induced by halogenated squaraine dyes plus light (>600 nm) // *Photochem. Photobiol.* – 2004. – Vol. 79. – P. 99-104.
10. Qin C., Wong W., Han L. Squaraine for dye-sensitized solar cells: recent advances and future challenges // *Chem. Asian J.* – 2013. – Vol. 8. – P. 1706-1719.
11. Sleiman M., Ladame S. Synthesis of squaraine dyes under mild conditions: applications for labelling and sensing of biomolecules // *Chem. Commun.* – 2014. – Vol. 50. – P. 5288-5290.
12. Hu L., Yan Z., Hu H. Advances in synthesis and application of near-infrared absorbing squaraine dyes // *RSC Advances.* – 2013. – Vol. 3. – P. 7667-7676.
13. Law K., Bailey F. Squaraine chemistry: effect of synthesis on the morphological and xerographic properties of photoconductive squaraines // *J. Imag. Sci.* – 1987. – Vol. 31. – P. 172-175.
14. Merritt V., Hovel H. Organic solar cells of hydroxysquarylium // *Appl. Phys. Lett.* – 1976. – Vol. 29. – P. 414-416.
15. Shafeekh K., Rahim M., Basheer M., Suresh C., Das S. Highly selective and sensitive colourimetric detection of Hg<sup>2+</sup> ions by unsymmetrical squaraine dyes // *Dyes and Pigments.* – 2013. – Vol. 96. – P. 714-721.
16. Wang W., Fu A., You J., Gao G., Lan J., Chen L. Squaraine-based colorimetric and fluorescent sensors for Cu<sup>2+</sup>-specific detection and fluorescence imaging in living cells // *Tetrahedron.* – 2010. – Vol. 66. – P. 3695-3701.
17. Ramaiah D., Eckert I., Arun K., Weidenfeller L., Epe B. Squaraine dyes for photodynamic therapy: study of their cytotoxicity and genotoxicity in bacteria and mammalian cells // *Photochem. Photobiol.* – 2002. – Vol. 76. – P. 672-677.
18. Xu Y., Li Z., Malkovskiy A., Sun S., Pang Y. Aggregation control of squaraines and their use as near-infrared fluorescent sensors for protein // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – Vol. 114. – P. 8574-8580.
19. Ioffe V., Gorbenko G., Domanov Ye., Tatars A., Patsenker L., Terpetschnig E., Dyubko T. A new fluorescent squaraine probe for the measurement of membrane polarity // *J. Fluoresc.* – 2006. – Vol. 16. – P. 47-52.
20. Ioffe V., Gorbenko G., Tatars A., Patsenker L., Terpetschnig E. Examining protein-lipid interactions in model systems with a new squarylium fluorescent dye // *J. Fluoresc.* – 2006. – Vol. 16. – P. 547-554.
21. Ahn H., Yao S., Wang X., Belfield K. Near-infrared-emitting squaraine dyes with high 2PA cross-sections for multiphoton fluorescence imaging // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2012. – Vol. 4. – P. 2847-2854.
22. Ioffe V., Gorbenko G., Deligeorgiev T., Gadjev N., Vasilev A. Fluorescence study of protein-lipid complexes with a new symmetric squarylium probe // *Biohy. Chem.* – 2007. – Vol. 128. – P. 75-86.
23. Trusova V., Gorbenko G., Deligeorgiev T., Gadjev N., Vasilev A. A novel squarylium dye for monitoring oxidative processes in lipid membranes // *J. Fluoresc.* – 2009. – Vol. 19. – P. 1017-1023.
24. Gorbenko G., Trusova V., Kirilova E., Kirilov G., Kalnina I., Vasilev A., Kaloyanova S., Deligeorgiev T. New fluorescent probes for detection and characterization of amyloid // *Chem. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 495. – P. 275-279.
25. Mui B., Chow L., Hope M. Extrusion technique to generate liposomes of defined size // *Meth. Enzymol.* – 2003. – Vol. 367. – P. 3-14.
26. Bartlett G. Phosphorus assay in column chromatography // *J. Biol. Chem.* – 1959. – Vol. 234. – P. 466-468.
27. Holley M., Eginton C., Schaefer D., Brown L. Characterization of amyloidogenesis of hen egg lysozyme in concentrated ethanol solution // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 2008. – Vol. 373. – P. 164-168.
28. Oswald B., Lehmann F., Simon L., Terpetschnig E., Wolbeis O. Red laser-induced fluorescence energy transfer in an immunosystem // *Anal. Biochem.* – 2000. – Vol. 280. – P. 272-277.
29. Collot M., Kreder R., Tatars A., Patsenker L., Mely Y., Klymchenko A. Bright fluorogenic squaraines with tuned cell entry for selective imaging of plasma membrane vs. endoplasmic reticulum // *Chem. Commun.* – 2015. – Vol. 51. – P. 17136-17139.
30. Gaisenk V., Sarzhevsky A. Anisotropy of absorption and luminescence of polyatomic molecules, 1986.
31. Zhang D., Zhao Y., Qiao Y., Mayerhoffer U., Spent P., Li X., Wurthner F. Nano-confined squaraine dye assemblies: new photoacoustic and near-infrared fluorescence dual-modular imaging probes in vivo // *Bioconjug. Chem.* – 2014. – Vol. 25. – P. 2021-2029.
32. Hempel S., Buettner G., O'Malley Y., Wessels D., Flaherty D. Dihydrofluorescein diacetate is superior for detecting intracellular oxidants: comparison with 2',7'-dichlorodihydrofluorescein diacetate, 5(and 6)-carboxy-2',7'-dichlorodihydrofluorescein diacetate, and dihydrorhodamine 123 // *Free Radical Biol. Med.* - 1999. – Vol. 27. – P. 146-159.
33. Akasaka K. Development of phosphine reagents for fluorometric determination of lipid hydroperoxides // *Tohoku J. Agricul. Res.* – 1995. – Vol. 45. – P. 111-119.
34. Wolfbeis O., Durkop A., Wu M., Lin Z. A europium-ion-based luminescent sensing probe for hydrogen peroxide // *Angew. Chem.* – 2002. – Vol. 41. – P. 4495-4498.
35. Rogers M., Patel R., Reeder B., Sarti P., Wilson M., Alavash A. Pro-oxidant effects of cross-linked haemoglobins explored using liposome and cytochrome c oxidase vesicle model membranes // *Biochem. J.* – 1995. – V. 310. – P. 827-833.
36. Sadzadeh S., Graf E., Panter S., Hallaway P., Eaton J. Hemoglobin. A biologic Fenton reagent // *J. Biol. Chem.* – 1984. – Vol. 259. – P. 14354-14356.
37. Tarazi L., Narayanan N., Sowell J., Patonay G., Strekowski L. Investigation of the spectral properties of a squarylium near-infrared dye and its complexation with Fe(III) and Co(II) ions // *Spectrochim. Acta A.* – 2002. – Vol. 58. – P. 257-264.
38. Iuliano L., Piccheri C., Coppola I., Pratico D., Micheletta F., Violi F. Fluorescence quenching of dipyrindamole associated to peroxyl radical scavenging: a versatile probe to measure the chain breaking antioxidant activity of biomolecules // *Biochim. Biophys. Acta.* – 2000. – Vol. 1474. – P. 177-182.
39. Ohyashiki T., Nunomura M., Katoh T. Detection of superoxide anion radical in phospholipid liposomal membrane by fluorescence quenching method using 1,3-diphenylisobenzofuran // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1999. – Vol. 142. – P. 131-139.
40. Choudhury F., Sabat G., Sussman M., Nishi Y., Shohet J. Fluorohore-based sensor for oxygen radicals in processing plasmas // *J. Vacuum Sci. Technol. A.* – 2015. – Vol. 33. – P. 061305.
41. Wong-ekkabut J., Xu Z., Triampo W., Tang I., Tieleman D., Monticelli L. Effect of lipid peroxidation on the properties of lipid bilayers: a molecular dynamics study // *Biophys. J.* – 2007. – Vol. 93. – P. 4225-4236.

42. Wratten M., Vanginkel G., Vantveld A., Bekker A., Vanfaasen E., Sevanian A. Structural and dynamic effects of oxidatively modified phospholipids in unsaturated lipid membranes // *Biochemistry*. – 1992. – Vol. 31. – P. 10901-10907.
43. Mason R., Walter M., Mason P. Effect of oxidative stress on membrane structure: small-angle X-ray diffraction analysis // *Free Radic. Biol. Med.* – 1997. – Vol. 23. – P. 419-425.
44. Xu Y., Malkovskiy A., Pang Y. Graphene binding-promoted fluorescence enhancement for bovin serum albumin recognition // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – P. 6662-6664.
45. Jisha V., Arun K., Hariharan M., Ramaiah D. Site-selective binding and dual mode recognition of serum albumin by a squaraine dye // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – P. 6024-6025.
46. Jisha V., Arun K., Hariharan M., Ramaiah D. Site-selective interactions: squaraine dye – serum albumin complexes with enhanced fluorescence and triplet yields // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – Vol. 114. – P. 5912-5919.
47. Volkova K., Kovalska V., Tatarets A., Patsenker L., Kryvorotenko D., Yarmoluk S. Spectroscopic study of squaraines as protein-sensitive fluorescent dyes // *Dyes and Pigments*. – 2007. – Vol. 72. – P. 285-292.
48. Harrison R., Sharpe P., Singh Y., Fairlie D. Amyloid peptides and protein in review // *Rev. Physiol. Biochem. Pharmacol.* – 2007. – Vol. 159. – P. 1-77.
49. Chiti F., Dobson C. Protein misfolding, functional amyloid, and human disease // *Ann. Rev. Biochem.* – 2006. – Vol. 75. – P. 333-366.
50. Krebs M., Bromley E., Donald A. The binding of thioflavin T to amyloid fibrils: localization and implications // *J. Struct. Biol.* – 2005. – Vol. 149. – P. 30-37.
51. Groenning M. Binding mode of Thioflavin T and other molecular probes in the context of amyloid fibrils – current status // *J. Struct. Biol.* – 2010. – Vol. 3. – P. 1-18.
52. Tycko R. Solid state NMR studies of amyloid fibril structure // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2011. – Vol. 62. – P. 279-299.
53. Drake J., Klafter J., Levitz P. Chemical and biological microstructures as probed by dynamic // *Science*. – 1991. – Vol. 251. – P. 1574-1579.

PACS: 63.20.-e, 63.20.Ry, 05.30.Jp

## SELF-CONSISTENT DESCRIPTION OF INTERACTING PHONONS IN A CRYSTAL LATTICE

**Yu.M. Poluektov<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*National Science Center “Kharkov Institute of Physics and Technology”  
1, Akademicheskaya Str., 61108 Kharkov, Ukraine*

<sup>2</sup>*Kharkov V.N. Karazin National University  
Sq. Svobody 4, Kharkov, 61022, Ukraine  
e-mail: [yuripoluektov@kipt.kharkov.ua](mailto:yuripoluektov@kipt.kharkov.ua)*

Received September 15, 2016

Self-consistent approach for interacting phonons description in lattice, which generalizes Debye model, is proposed. Notion of “self-consistent” phonons is introduced, speed of which depends on temperature and is determined from non-linear equation. Debye energy is also a function of temperature in this approach. Thermodynamics of “self-consistent” phonon gas is constructed. It is shown, that at low temperatures there is a correction proportional to the seventh power of temperature to the cubic law of specific heat dependence on temperature. This may be one of the reasons why cubic law for specific heat is observed only at rather low temperatures. At high temperatures the theory predicts linear deviation from Dulong-Petit law, which is observed experimentally.

**KEY WORDS:** phonon, specific heat, phonon-phonon interaction, Debye energy, quasiparticle

## САМОСОГЛАСОВАННОЕ ОПИСАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ФОНОНОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

**Ю.М. Полуэктов<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”  
61108, Академическая, 1, Харьков, Украина*

<sup>2</sup>*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина  
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61022, Украина*

Предложен метод самосогласованного описания газа фононов в решетке, обобщающий модель Дебая с учетом фонон-фононного взаимодействия. Введено представление о «самосогласованных» фононах, скорость которых зависит от температуры и определяется в результате решения нелинейного уравнения. Энергия Дебая в рамках предложенного подхода также является функцией температуры. Построена термодинамика газа «самосогласованных» фононов. Показано, что при низких температурах к кубическому закону в температурной зависимости теплоемкости имеется добавка, пропорциональная седьмой степени температуры. Это может быть одной из причин, по которой кубический закон для теплоемкости наблюдается только при довольно низких температурах. При высоких температурах теория предсказывает линейное по температуре отклонение от закона Дюлонга-Пти, наблюдаемое экспериментально.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** фонон, теплоемкость, фонон-фононное взаимодействие, энергия Дебая, квазичастица

## САМОУЗГОДЖЕНИЙ ОПИС ВЗАЄМОДІЮЩИХ ФОНОНІВ У КРИСТАЛІЧНІЙ РЕШІТЦІ

**Ю.М. Полуэктов<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Національний науковий центр “Харківський фізико-технічний інститут”  
61108, вул. Академічна, 1, Харків, Україна*

<sup>2</sup>*Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна  
пл. Свободи, 4, м. Харків, 61022, Україна*

Запропоновано метод самоузгодженого опису газу фононів в решітці, який узагальнює модель Дебая з урахуванням фонон-фононної взаємодії. Уведено поняття про “самоузгоджені” фонони, швидкість яких залежить від температури і знаходиться в результаті рішення нелінійного рівняння. Енергія Дебая в запропонованому підході також є функцією температури. Побудовано термодинаміку газу “самоузгоджених” фононів. Показано, що при низьких температурах до кубічного закону в температурній залежності теплоємності присутня добавка, пропорційна сьомому ступені температури. Це може бути однією з причин по якій кубічний закон для теплоємності спостерігається тільки при досить низьких температурах. При високих температурах теорія пророкує лінійне по температурі відхилення від закону Дюлонга-Пті, що спостерігається експериментально.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** фонон, теплоємність, фонон-фононна взаємодія, енергія Дебая, квазічастинка

Квантовая механика к описанию теплоемкости твердых тел впервые была применена Эйнштейном [1,2]. В его модели твердое тело рассматривается как набор квантовых гармонических осцилляторов. Эйнштейну удалось объяснить отклонение в поведении теплоемкости при низких температурах от закона Дюлонга - Пти, однако полученная скорость убывания теплоемкости имела экспоненциальный характер и существенно отличалась от степенного закона убывания, наблюдаемого в эксперименте. Иной подход к квантовому описанию твердого тела был предложен Дебаем [3]. В его модели твердое тело рассматривается как сплошная среда, возбуждения которой квантованы. Дебаю удалось получить правильное поведение низкотемпературной теплоемкости, пропорциональное кубу температуры, и им было введенное в физику фундаментальное для

теории твердого тела понятие температуры (энергии или частоты) Дебая. Фактически, как сейчас ясно, модели Эйнштейна и Дебая описывают твердое тело с различных сторон и дополняют друг друга. Модель Эйнштейна описывает одночастичные возбуждения и сохраняет свое значение при описании, например, оптических ветвей колебаний, а модель Дебая дает квантовое описание коллективных возбуждений твердого тела. Теория Дебая в своей простоте и наглядности оказалась столь удачной, что применялась и продолжает применяться гораздо чаще, чем, опубликованная примерно в тоже время, более детальная теория кристаллической решетки Борна-Кармана [4-6].

В модели Дебая возбуждения среды представляют собой газ невзаимодействующих при любой температуре квазичастиц – фононов. Однако нетрудно убедиться, что число фононов растет с увеличением температуры и, следовательно, становится все более существенным взаимодействие между ними. Целью данной работы является обобщение модели Дебая для газа фононов, взаимодействие между которыми учитывается в приближении самосогласованного поля. Для описания ангармонических эффектов в кристаллической решетке модель самосогласованного поля в различных вариантах использовалась в работах [7-17], однако, автору неизвестно, чтобы самосогласованный подход использовался при описании кристалла, как квантованной сплошной среды. Учет фонон-фононного взаимодействия приводит к тому, что скорость таких «самосогласованных» фононов становится функцией температуры и не предполагается заданной, а находится в результате решения нелинейного алгебраического уравнения, которое выводится из условия минимума свободной энергии. «Самосогласованная» энергия Дебая в данном подходе также является функцией температуры. Найдены термодинамические функции газа таких фононов и, в частности, вычислена фононная теплоемкость. Показано, что при низких температурах к кубическому закону в температурной зависимости теплоемкости имеется добавка, пропорциональная седьмой степени температуры. Это, по-видимому, может являться одной из причин, по которой кубический закон для теплоемкости наблюдается в эксперименте только при довольно низких температурах. При высоких температурах теория предсказывает линейное по температуре отклонение теплоемкости от закона Дюлонга - Пти, наблюдаемое экспериментально. В модели скалярного кристалла предлагаемый подход был развит автором в работе [18]. В предлагаемой работе самосогласованная модель обобщена для анизотропной среды с учетом поляризации фононов.

### ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

Пусть фононы в кристаллической решетке описываются плотностью оператора Гамильтона

$$H(\mathbf{r}) = \frac{\pi_a(\mathbf{r})^2}{2\rho} + U_2(\mathbf{r}) + U_3(\mathbf{r}) + U_4(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где квадратичные, кубические и члены четвертого порядка по тензору деформации

$$u_{ij} = \frac{1}{2}(\nabla_j u_i + \nabla_i u_j + \nabla_i u_a \nabla_j u_a) \quad (2)$$

имеют вид

$$U_2 = \frac{1}{2} \lambda_{aibj} u_{ai} u_{bj}, \quad U_3 = \frac{1}{6} \lambda_{aibjck} u_{ai} u_{bj} u_{ck}, \quad U_4 = \frac{1}{24} \lambda_{aibjckdl} u_{ai} u_{bj} u_{ck} u_{dl}, \quad (3)$$

$\pi_a(\mathbf{r})$  - канонический импульс,  $\rho$  - плотность. Вследствие симметрии тензора деформации  $u_{ij} = u_{ji}$  модули упругости симметричны относительно как перестановок пар индексов, так и перестановок индексов внутри каждой пары, в частности

$$\lambda_{aibj} = \lambda_{bjai} = \lambda_{jbai} = \lambda_{jbai}. \quad (4)$$

Аналогичные условия симметрии выполняются для модулей упругости третьего и четвертого порядков.

Поскольку тензор деформации (2) содержит помимо линейных членов, также квадратичные члены по градиентам вектора деформации  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ , то с точностью до четвертого порядка по градиентам, потенциальные энергии (3) можно записать в виде  $U_2 = U_2^{(2)} + U_2^{(3)} + U_2^{(4)}$ ,  $U_3 = U_3^{(3)} + U_3^{(4)}$ , где

$$U_2^{(2)} = \frac{1}{2} \lambda_{aibj} \nabla_i u_a \nabla_j u_b, \quad U_2^{(3)} = \frac{1}{2} \lambda_{aibj} \nabla_i u_a \nabla_j u_c \nabla_b u_c, \quad U_2^{(4)} = \frac{1}{8} \lambda_{aibj} \nabla_a u_c \nabla_i u_c \nabla_b u_s \nabla_j u_s, \quad (5)$$

$$U_3^{(3)} = \frac{1}{6} \lambda_{aibjck} \nabla_i u_a \nabla_j u_b \nabla_k u_c, \quad U_3^{(4)} = \frac{1}{4} \lambda_{aibjck} \nabla_i u_a \nabla_j u_b \nabla_k u_s \nabla_c u_s.$$

Таким образом, с точностью до величин четвертого порядка по градиентам вектора деформации плотность гамильтониана принимает вид

$$H(\mathbf{r}) = \frac{\pi_a(\mathbf{r})^2}{2\rho} + \frac{1}{2} \lambda_{aibj} \nabla_i u_a \nabla_j u_b + \tilde{U}_3 + \tilde{U}_4, \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned}\tilde{U}_3 &= \frac{1}{2}\lambda_{aij}\nabla_i u_a \nabla_j u_c \nabla_b u_c + \frac{1}{6}\lambda_{aijck}\nabla_i u_a \nabla_j u_b \nabla_k u_c, \\ \tilde{U}_4 &= \frac{1}{8}\lambda_{aij}\nabla_a u_c \nabla_i u_c \nabla_b u_s \nabla_j u_s + \frac{1}{4}\lambda_{aijck}\nabla_i u_a \nabla_j u_b \nabla_k u_s \nabla_c u_s + \frac{1}{24}\lambda_{aijckdl}\nabla_i u_a \nabla_j u_b \nabla_k u_c \nabla_l u_d,\end{aligned}\quad (7)$$

При квантовом описании вектор деформации  $u_a(\mathbf{r}) = u_a^+(\mathbf{r})$  и канонический импульс  $\pi_a(\mathbf{r})$  следует рассматривать как операторы, для которых справедливы известные соотношения коммутации

$$\begin{aligned}\pi_a(\mathbf{r})u_b(\mathbf{r}') - u_b(\mathbf{r}')\pi_a(\mathbf{r}) &= -i\hbar\delta_{ab}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \\ u_a(\mathbf{r})u_b(\mathbf{r}') - u_b(\mathbf{r}')u_a(\mathbf{r}) &= 0, \quad \pi_a(\mathbf{r})\pi_b(\mathbf{r}') - \pi_b(\mathbf{r}')\pi_a(\mathbf{r}) = 0.\end{aligned}\quad (8)$$

Модули упругости, вообще говоря, могут являться функциями температуры, но в данной работе, как и в модели Дебая, будем этим пренебрегать и учтем впоследствии только температурную зависимость наблюдаемых величин, связанную с возбуждением фононов. Полный гамильтониан  $H = \int \mathbf{H}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  есть сумма гамильтонианов свободных фононов и их взаимодействия:  $H = H_0 + H_I$ , где

$$H_0 = \int \left\{ \frac{\pi_a(\mathbf{r})^2}{2\rho} + \frac{1}{2}\lambda_{aij}\nabla_i u_a \nabla_j u_b \right\} d\mathbf{r}, \quad H_I = \int [\tilde{U}_3(\mathbf{r}) + \tilde{U}_4(\mathbf{r})] d\mathbf{r}.\quad (9)$$

Прежде чем переходить к детальному построению модели, введем определения некоторых функций, необходимых в дальнейшем. Определим обобщенные функции Дебая:

$$D_n(x) = \frac{n}{x^n} \int_0^x \frac{z^n dz}{e^z - 1}, \quad (n \geq 1)\quad (10)$$

Фактически эти функции впоследствии понадобятся только при  $n = 1, 2, 3$ . Стандартная функция Дебая в таких обозначениях есть  $D_3(x)$  [19]. Функции (10) могут быть представлены в виде

$$D_n(x) = \frac{n}{x^n} \left[ n! \zeta(n+1) - \sum_{m=0}^{\infty} \int_x^{\infty} e^{-(m+1)z} z^n dz \right],\quad (11)$$

так что при  $x \gg 1$  с точностью до экспоненциально малых членов

$$D_1(x) \approx \frac{\pi^2}{6x}, \quad D_2(x) \approx \frac{4}{x^2} \zeta(3), \quad D_3(x) \approx \frac{\pi^4}{5x^3},\quad (12)$$

$\zeta(3) \approx 1,202$  - дзета - функция Римана. При  $x \ll 1$ :

$$D_n(x) \approx 1 - \frac{n}{2(n+1)}x + \frac{n}{12(n+2)}x^2,\quad (13)$$

Кроме того, ниже будет использована функция

$$\begin{aligned}\Phi(x) &\equiv 1 + \frac{8}{3x} D_3(x), \\ \Phi(x) &\approx \frac{8}{3x} + \frac{2}{15}x, \quad (x < 1), \quad \Phi(x) \approx 1 + \frac{8\pi^4}{15x^4}, \quad (x \gg 1).\end{aligned}\quad (14)$$

### САМОСОГЛАСОВАННОЕ ОПИСАНИЕ СИСТЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ФОНОНОВ

Рассмотрим систему взаимодействующих фононов в формулировке модели самосогласованного поля, развитой в [20] для фермионных и в [21,22] для бозонных систем. На примере ангармонического осциллятора реализация данного подхода продемонстрирована в [23,24].

Разобьем полный гамильтониан на сумму двух слагаемых

$$H = H_S + H_C,\quad (15)$$

где перенормированный гамильтониан, описывающий «свободные» фононы, имеет вид

$$H_S = \int \left[ \frac{\pi_a^2}{2\rho} + \frac{\tilde{\lambda}}{2} \nabla_i u_a \nabla_i u_a \right] d\mathbf{r} + \varepsilon_0,\quad (16)$$

а корреляционный гамильтониан

$$H_C = \int \left[ \frac{1}{2} (\lambda_{aij} - \tilde{\lambda} \delta_{ij} \delta_{ab}) \nabla_i u_a \nabla_j u_b + \tilde{U}_3 + \tilde{U}_4 \right] d\mathbf{r} - \varepsilon_0,\quad (17)$$

описывает взаимодействие таких фононов. Самосогласованный аппроксимирующий гамильтониан (16) содержит

только один эффективный модуль упругости  $\tilde{\lambda}$  и описывает фононную систему в изотропном приближении, когда фононы с произвольной поляризацией имеют одинаковую скорость. Кроме того,  $H_S$  включает неоператорное слагаемое  $\varepsilon_0$ , учет которого является существенным. Таким образом, с помощью перенормировки модуля упругости взаимодействие между исходными фононами в изотропном приближении учитывается в гамильтониане (16), а гамильтониан (17) учитывает остаточное взаимодействие, не включенное в модель самосогласованного поля. Воспользуемся разложением полевых операторов

$$\pi_a(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \sqrt{\frac{\rho \hbar \omega(\mathbf{k}, \alpha)}{2}} e_a(\mathbf{k}, \alpha) \chi_{k\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad u_a(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\omega(\mathbf{k}, \alpha)}} e_a(\mathbf{k}, \alpha) \psi_{k\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (18)$$

где  $\mathbf{e}(\mathbf{k}, \alpha)$  - векторы поляризации, для которых предполагаются выполненными условия

$$\mathbf{e}(\mathbf{k}, \alpha) \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \alpha') = \delta_{\alpha\alpha'}, \quad \sum_{\alpha} e_i^*(\mathbf{k}, \alpha) e_j(\mathbf{k}, \alpha) = \delta_{ij}, \quad \mathbf{e}(-\mathbf{k}, \alpha) = \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \alpha). \quad (19)$$

В (18) введены операторы

$$\psi_{k\alpha} = \psi_{-k\alpha}^+ = b_{k\alpha} + b_{-k\alpha}^+, \quad \chi_{k\alpha} = \chi_{-k\alpha}^+ = i(b_{k\alpha} - b_{-k\alpha}^+). \quad (20)$$

Предполагается, что решетка простая, так что  $\alpha = 1, 2, 3$ . Операторы рождения  $b_{k\alpha}^+$  и уничтожения  $b_{k\alpha}$  фононов подчиняются обычным условиям коммутации:  $[b_{k\alpha}, b_{k'\alpha'}^+] = \delta_{kk'} \delta_{\alpha\alpha'}$ ,  $[b_{k\alpha}, b_{k'\alpha'}] = [b_{k\alpha}^+, b_{k'\alpha'}^+] = 0$ .

Самосогласованный гамильтониан (16) в представлении операторов рождения и уничтожения фотонов принимает вид

$$H_S = \hbar \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \omega(k) b_{k\alpha}^+ b_{k\alpha} + \frac{3}{2} \hbar \sum_k \omega(k) + \varepsilon_0. \quad (21)$$

где  $\omega(k) = c_s k$ , а скорость фононов с произвольной поляризацией  $c_s = \sqrt{\tilde{\lambda}/\rho}$ . Заметим, что в пренебрежении фонон-фононным взаимодействием гамильтониан (21) приводит к теории Дебая.

В дальнейшем усреднения будем проводить с помощью статистического оператора

$$\hat{\rho} = \exp \beta (F - H_S). \quad (22)$$

где  $\beta = 1/T$  - обратная температура. Условие нормировки  $\text{Sp} \hat{\rho} = 1$  дает выражение для свободной энергии

$$F = \varepsilon_0 + \frac{3\hbar}{2} \sum_k \omega(k) + 3T \sum_k \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega(k)}). \quad (23)$$

Величину  $\varepsilon_0$  находим из обычного для теории среднего поля условия  $\langle H \rangle = \langle H_S \rangle$  [18], так что

$$\varepsilon_0 = \int \left[ \frac{1}{2} (\lambda_{aibj} - \tilde{\lambda} \delta_{ij} \delta_{ab}) \langle \nabla_i u_a \nabla_j u_b \rangle + \langle \tilde{U}_3 \rangle + \langle \tilde{U}_4 \rangle \right] d\mathbf{r}. \quad (24)$$

Здесь

$$\langle \nabla_i u_a \nabla_j u_b \rangle = \frac{\hbar}{2\rho V} \delta_{ab} \sum_k \frac{k_i k_j}{\omega(k)} (1 + 2f_k), \quad \langle \tilde{U}_3 \rangle = 0, \quad (25)$$

$$\langle \nabla_i u_a \nabla_j u_b \nabla_k u_c \nabla_l u_d \rangle = \frac{1}{V^2} \left( \frac{\hbar}{2\rho} \right)^2 \sum_{k_1, k_2} \frac{(1 + 2f_{k_1})(1 + 2f_{k_2})}{\omega(k_1)\omega(k_2)} [k_{1i} k_{1j} k_{2k} k_{2l} \delta_{ab} \delta_{cd} + k_{1i} k_{1k} k_{2j} k_{2l} \delta_{ac} \delta_{bd} + k_{1i} k_{1l} k_{2j} k_{2k} \delta_{ad} \delta_{bc}], \quad (26)$$

$$\langle \nabla_i u_a \nabla_j u_b \nabla_k u_s \nabla_l u_s \rangle = \frac{1}{V^2} \left( \frac{\hbar}{2\rho} \right)^2 \delta_{ab} \sum_{k_1, k_2} \frac{(1 + 2f_{k_1})(1 + 2f_{k_2})}{\omega(k_1)\omega(k_2)} [3k_{1i} k_{1j} k_{2k} k_{2c} + k_{1i} k_{1k} k_{2j} k_{2c} + k_{1i} k_{1c} k_{2j} k_{2k}], \quad (27)$$

$$\langle \nabla_i u_c \nabla_a u_c \nabla_b u_s \nabla_j u_s \rangle = \frac{3}{V^2} \left( \frac{\hbar}{2\rho} \right)^2 \sum_{k_1, k_2} \frac{(1 + 2f_{k_1})(1 + 2f_{k_2})}{\omega(k_1)\omega(k_2)} [3k_{1i} k_{1a} k_{2b} k_{2j} + k_{1i} k_{1b} k_{2a} k_{2j} + k_{1i} k_{1j} k_{2a} k_{2b}]. \quad (28)$$

В (25)-(28)

$$f_k = [e^{\beta \hbar \omega(k)} - 1]^{-1} \quad (29)$$

- функция распределения фононов. Из этих соотношений следует

$$\varepsilon_0 = \frac{3\hbar}{2c_s} \left[ \frac{1}{3\rho} \sum_k \frac{k_i k_j \lambda_{aij}}{k} \left( f_k + \frac{1}{2} \right) - c_s^2 \sum_k k \left( f_k + \frac{1}{2} \right) \right] + \frac{\hbar^2}{8V\rho^2 c_s^2} I, \quad (30)$$

где

$$I \equiv \sum_{k_1, k_2} \frac{(f_{k_1} + 1/2)(f_{k_2} + 1/2)}{k_1 k_2} \left\{ \lambda_{aij b k l} k_{1i} k_{1j} k_{2k} k_{2l} + \right. \\ \left. + 2\lambda_{aij c k} [3k_{1i} k_{1j} k_{2k} k_{2c} + 2k_{1i} k_{1k} k_{2j} k_{2c}] + 3\lambda_{aibj} [3k_{1i} k_{1a} k_{2b} k_{2j} + 2k_{1i} k_{1b} k_{2a} k_{2j}] \right\}. \quad (31)$$

Перенормированная вследствие взаимодействия скорость фононов  $c_s$  находится из условия минимума свободной энергии (23)  $\partial F / \partial c_s = 0$ . В результате приходим к нелинейному уравнению для определения скорости «новых» фононов

$$c_s^2 = \frac{2\pi^2}{3\rho V} J^{-1} \sum_k \frac{k_i k_j \lambda_{aij}}{k} \left( f_k + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar\pi^2}{6\rho^2 V^2 c_s} \frac{I}{J} \quad (32)$$

где

$$J = \int_0^{k_D} \left( f_k + \frac{1}{2} \right) k^3 dk. \quad (33)$$

Верхним пределом в интеграле (33) является волновое число Дебая  $k_D$ . Оно находится из того условия, что сфера радиуса  $k_D$  в  $k$ -пространстве должна содержать количество точек, равное числу частиц системы [25]

$$\frac{V 4\pi}{(2\pi)^3} \int_0^{k_D} k^2 dk = \frac{V k_D^3}{6\pi^2} = N, \quad k_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3}. \quad (34)$$

Уравнение в форме (32) справедливо для кристаллов произвольной симметрии.

В отсутствие взаимодействия в пренебрежении нелинейными эффектами, фононы в данной теории такие же, как в теории Дебая. Их естественно назвать «голыми» или «дебаевскими». Фононы, скорость которых перенормирована вследствие взаимодействия в соответствии с (32), будем называть «самосогласованными». Даже в случае пренебрежения зависимостью модулей  $\lambda_{aij}$  от температуры, что предполагается в теории Дебая, перенормированная скорость  $c_s$  в данном подходе существенно зависит от температуры, поскольку выражается через интегралы от функции распределения (29).

Можно убедиться, что при выполнении условий (24) и (32) справедливо соотношение  $\partial \Gamma / \partial c_s = 0$ , где  $\Gamma = \langle (H - H_s) \rangle$  - среднее от разности между точным и самосогласованным гамильтонианами. Таким образом, оказывается, что для введенного самосогласованного квадратичного гамильтониана (16), при условиях (24) и (32), величина  $\Gamma$  становится минимальной. Следовательно, параметр  $\tilde{\lambda}$  выбирается так, что гамильтониан (16) оказывается максимально близким точному гамильтониану (15) и потому максимально хорошо описывает фоновую систему при аппроксимации ее квадратичным гамильтонианом.

### САМОСОГЛАСОВАННЫЕ ФОНОНЫ В ИЗОТРОПНОЙ СРЕДЕ

Рассмотрим более детально взаимодействующие фононы в изотропной среде. В этом случае тензор квадратичных модулей упругости имеет вид

$$\lambda_{aibj} = \lambda \delta_{ai} \delta_{bj} + \mu (ij, ba). \quad (35)$$

где  $\lambda, \mu$  - коэффициенты Ламе. Для краткости введено обозначение

$$(ij, ab) \equiv \delta_{ij} \delta_{ab} + \delta_{ia} \delta_{jb} \quad (36)$$

для которого выполнены условия симметрии:

$$(ij, ab) = (ji, ba) = (ab, ij) = (ba, ji). \quad (37)$$

Тензоры ангармонических модулей упругости в изотропной упругой среде имеют вид

$$\lambda_{aibjck} = B_1 \delta_{ai} \delta_{bj} \delta_{ck} + B_2 [\delta_{ai} (jk, cb) + \delta_{bj} (ik, ca) + \delta_{ck} (ij, ba)] + \\ + B_3 [\delta_{ac} (ij, bk) + \delta_{ak} (ij, bc) + \delta_{ic} (jk, ab) + \delta_{ik} (ab, jc)], \quad (38)$$

$$\lambda_{aibjckdl} = C_1 \delta_{ai} \delta_{bj} \delta_{ck} \delta_{dl} + C_2 \lambda_{aibjckdl}^{(2)} + C_3 \lambda_{aibjckdl}^{(3)} + C_4 \lambda_{aibjckdl}^{(4)} + C_5 \lambda_{aibjckdl}^{(5)}, \quad (39)$$

где

$$\lambda_{aibjckdl}^{(2)} \equiv \delta_{ai} \delta_{bj} (lk, cd) + \delta_{ai} \delta_{ck} (jl, db) + \delta_{ai} \delta_{dl} (jk, cb) + \\ + \delta_{bj} \delta_{ck} (il, da) + \delta_{bj} \delta_{dl} (ik, ca) + \delta_{ck} \delta_{dl} (ij, ba), \quad (40)$$

$$\begin{aligned} \lambda_{aijckdl}^{(3)} \equiv & \delta_{ai} [\delta_{bd} (jk, cl) + \delta_{bi} (jk, cd) + \delta_{jd} (kl, bc) + \delta_{jl} (bc, kd)] + \\ & + \delta_{bj} [\delta_{ac} (kl, di) + \delta_{ci} (kl, da) + \delta_{ka} (li, cd) + \delta_{ik} (ad, lc)] + \\ & + \delta_{ck} [\delta_{bd} (il, ja) + \delta_{dj} (il, ba) + \delta_{ib} (ij, da) + \delta_{jl} (ab, di)] + \\ & + \delta_{dl} [\delta_{ac} (ij, bk) + \delta_{ak} (ij, bc) + \delta_{ic} (jk, ab) + \delta_{ik} (ab, jc)], \end{aligned} \quad (41)$$

$$\lambda_{aijckdl}^{(4)} \equiv (il, da)(jk, cb) + (ik, ca)(jl, db) + (ij, ba)(kl, dc), \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \lambda_{aijckdl}^{(5)} \equiv & (ab, ci)(jl, dk) + (ij, ca)(kl, db) + (ik, ba)(jl, dc) + (ij, ka)(bl, dc) + \\ & + (ab, jc)(il, dk) + (ij, bc)(kl, da) + (ab, jk)(il, dc) + (ij, bk)(cl, da) + \\ & + (ad, ci)(jk, lb) + (jl, cb)(ik, da) + (jk, db)(il, ca) + (il, ka)(cj, bd). \end{aligned} \quad (43)$$

Величину (31) можно записать в виде

$$I \equiv \sum_{k_1, k_2} \frac{(f_{k_1} + 1/2)(f_{k_2} + 1/2)}{k_1 k_2} [V_0 k_1^2 k_2^2 + V_1 (\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2)^2], \quad (44)$$

где

$$\begin{aligned} V_0 &= 9\lambda + 6\mu + 6B_1 + 32B_2 + 32B_3 + C_1 + 8C_2 + 8C_3 + 18C_4 + 28C_5, \\ V_1 &= 6\lambda + 24\mu + 4B_1 + 48B_2 + 88B_3 + 8C_2 + 40C_3 + 10C_4 + 68C_5. \end{aligned} \quad (45)$$

С учетом этих соотношений, после интегрирования по углам в (44), приходим к следующему уравнению, определяющему скорость самосогласованных фононов в изотропной упругой среде

$$c_s^2 = c_0^2 + \frac{\hbar}{24\pi^2 \rho^2 c_s} \left( V_0 + \frac{V_1}{3} \right) J, \quad (46)$$

где усредненная скорость фононов  $c_0$  без учета их взаимодействия определена формулой

$$c_0^2 = \frac{1}{3} (2c_t^2 + c_l^2) = \frac{(\lambda + 4\mu)}{3\rho}, \quad (47)$$

а продольная и поперечная скорости звука определяются известными соотношениями  $c_l^2 = (\lambda + 2\mu)/\rho$ ,  $c_t^2 = \mu/\rho$ . Отметим, что определение (47) отличается от определения средней скорости  $c_D$  по Дебаю [19]:

$$\frac{1}{c_D^3} = \rho^{3/2} \left[ \frac{2}{\mu^{3/2}} + \frac{1}{(\lambda + 2\mu)^{3/2}} \right], \quad (48)$$

Определение (47) представляется более естественным, однако, поскольку средняя скорость входит в определение энергии Дебая, которая является феноменологическим параметром теории, различие в определениях (47), (48) не влияет на структуру теории. Стандартная энергия Дебая определяется соотношением  $\Theta_D \equiv \hbar c_0 k_D$  [25]. Поскольку теперь помимо скорости голых фононов  $c_0$  возникает скорость самосогласованных фононов  $c_s$ , естественно определить «самосогласованную энергию Дебая»  $\tilde{\Theta}_D \equiv \hbar c_s k_D$ , которая, в отличие от стандартной энергии Дебая  $\Theta_D$ , является функцией температуры. Отметим, однако, что хотя в своей исходной формулировке энергия Дебая  $\Theta_D$  предполагается не зависящей от температуры, но на практике экспериментальные данные часто представляют в виде функции энергии Дебая от температуры [26]. В рассматриваемом подходе самосогласованная энергия Дебая  $\tilde{\Theta}_D$  существенно зависит от температуры вследствие фонон-фононного взаимодействия уже в рамках самой теории и, следовательно, данный подход лучше отражает реальную ситуацию. Хотя, конечно, недостатки теории Дебая, связанные с очень упрощенным выбором спектральной плотности, не учитывающей детали строения решетки, остаются и в предлагаемом подходе.

Представляет интерес рассчитать число фононов как функцию температуры:

$$N_{ph} = 3 \sum_k f_k = \frac{9}{2} N \frac{T}{\tilde{\Theta}_D} D_2 \left( \frac{\tilde{\Theta}_D}{T} \right), \quad (49)$$

С учетом свойств (12) и (13), находим, что при низких температурах  $T \ll \tilde{\Theta}_D$  имеем кубическую зависимость  $N_{ph}/N \approx 18\zeta(3)(T/\tilde{\Theta}_D)^3$ , а при высоких  $T \gg \tilde{\Theta}_D$  - линейную  $N_{ph}/N \approx (9/2)(T/\tilde{\Theta}_D)$ . Таким образом, вследствие возрастания количества фононов, вклад взаимодействия между ними с повышением температуры должен быть все более существенным. При  $T \sim \tilde{\Theta}_D$  число фононов становится порядка числа частиц. Вследствие того, что фононы подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна и их количество в состоянии с

определенным импульсом может быть произвольным, не должен вызывать удивления тот факт, что число фононов может превосходить число частиц в твердом теле. Удобно ввести обозначение  $\sigma$  для отношения перенормированной вследствие фонон-фононного взаимодействия скорости звука  $c_s$  к исходной скорости звука  $c_0$ , или, что тоже, отношения самосогласованной энергии Дебая к стандартной:

$$\sigma \equiv c_s/c_0 = \tilde{\Theta}_D/\Theta_D. \quad (50)$$

Для дальнейшего анализа уравнение (46), с учетом введенных обозначений (50), удобно записать в безразмерном виде

$$(\sigma^2 - 1)\sigma = \Lambda \Phi\left(\frac{\sigma}{\tau}\right), \quad (51)$$

где  $\tau \equiv T/\Theta_D$  - безразмерная температура. В (51) было учтено, что  $J = \frac{k_D^4}{8} \Phi\left(\frac{\sigma}{\tau}\right)$ , а функция  $\Phi\left(\frac{\sigma}{\tau}\right)$  определена в (14). В уравнение (51) входит единственный безразмерный параметр, содержащий характеристики системы

$$\Lambda \equiv \frac{\Theta_D}{32\rho M c_0^4} \left( V_0 + \frac{V_1}{3} \right), \quad (52)$$

$M$  - масса атома решетки. Оценки показывают, что этот параметр может быть порядка и меньше единицы. Поскольку предполагается, что  $\Lambda > 0$ , то всегда  $\sigma > 1$ . Переход к теории Дебая происходит при  $\Lambda = 0$  и  $\sigma = 1$ .

При нулевой температуре перенормировка скорости определяется уравнением

$$(\sigma_0^2 - 1)\sigma_0 = \Lambda. \quad (53)$$

При низких температурах  $\tau/\sigma_0 \ll 1$ :

$$\sigma \approx \sigma_0 + \Lambda \frac{8\pi^4}{15(3\sigma_0^2 - 1)} \left( \frac{\tau}{\sigma_0} \right)^4. \quad (54)$$

При высоких температурах  $\tau/\sigma \gg 1$  уравнение (51) сводится к биквадратному уравнению

$$(\sigma^2 - 1)\sigma^2 = \frac{8}{3} \Lambda \tau, \quad (55)$$

решение которого имеет вид

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \sqrt{1 + \frac{32}{3} \Lambda \tau}}. \quad (56)$$

Здесь можно выделить два характерных температурных интервала. При наиболее вероятном случае малой величины постоянной фонон-фононного взаимодействия даже при высоких температурах возможно выполнение условия  $8\Lambda\tau/3 \ll 1$ . Тогда возникает линейная зависимость:

$$\sigma \approx 1 + \frac{4}{3} \Lambda \tau. \quad (57)$$

При достаточно сильном фонон-фононном взаимодействии, когда  $8\Lambda\tau/3 \gg 1$ , получаем:

$$\sigma \approx \left( \frac{8}{3} \Lambda \right)^{1/4} \tau^{1/4}. \quad (58)$$

Зависимости параметра  $\sigma$  от температуры при некоторых значениях  $\Lambda$  представлены на рис. 1.

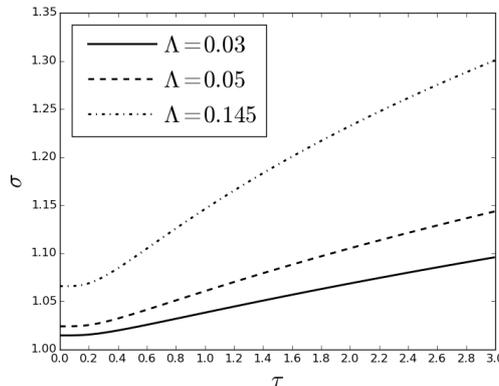


Рис. 1. Зависимости параметра  $\sigma \equiv c_s/c_0 = \tilde{\Theta}_D/\Theta_D$  от безразмерной температуры  $\tau \equiv T/\Theta_D$  при различных значениях параметра  $\Lambda$ .

**ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗА САМОСОГЛАСОВАННЫХ ФОНОНОВ**

Свободная энергия (23) может быть представлена в виде

$$\frac{F}{N\Theta_D} = \frac{9}{16} \frac{(1-\sigma^2)}{\sigma} \Phi\left(\frac{\sigma}{\tau}\right) + \frac{9}{32} \frac{\Lambda}{\sigma^2} \Phi^2\left(\frac{\sigma}{\tau}\right) + \frac{9}{8} \sigma + \tau \left[ 3 \ln\left(1 - e^{-\frac{\sigma}{\tau}}\right) - D_3\left(\frac{\sigma}{\tau}\right) \right]. \quad (59)$$

В пренебрежении взаимодействием фононов при  $\Lambda = 0$  и  $\sigma = 1$  выражение (59), естественно, переходит в свободную энергию теории Дебая [19]. Энтропия дается формулой

$$S = -N \left[ 3 \ln\left(1 - e^{-\frac{\sigma}{\tau}}\right) - 4 D_3\left(\frac{\sigma}{\tau}\right) \right]. \quad (60)$$

Отметим, что выражение для энтропии может быть получено как из общей формулы для энтропии газа бозонов [19], так и с помощью термодинамического соотношения  $S = -(\partial F / \partial T)_V$ , причем при дифференцировании, в силу условия  $\partial F / \partial c_s = 0$ , параметр  $\sigma$  в (59) дифференцировать не следует. Энергия газа самосогласованных фононов  $E = F + TS$  имеет вид

$$\frac{E}{N\Theta_D} = \frac{9}{16} \frac{(1-\sigma^2)}{\sigma} \Phi\left(\frac{\sigma}{\tau}\right) + \frac{9}{32} \frac{\Lambda}{\sigma^2} \Phi^2\left(\frac{\sigma}{\tau}\right) + \frac{9}{8} \sigma + 3\tau D_3\left(\frac{\sigma}{\tau}\right). \quad (61)$$

Давление находится по формуле  $p = -(\partial F / \partial V)_T$ :

$$p = \frac{N}{V} \Theta_D \left[ \frac{9}{8} \sigma + 3\tau D_3\left(\frac{\sigma}{\tau}\right) - \frac{9}{32} \frac{(\sigma^2 - 1)}{\sigma} \Phi\left(\frac{\sigma}{\tau}\right) \right] \Gamma_G + \frac{N}{V} \Theta_D \frac{9}{32} \frac{(\sigma^2 - 1)}{\sigma} \Phi\left(\frac{\sigma}{\tau}\right) \Gamma_\Lambda. \quad (62)$$

В (62) входят два параметра

$$\Gamma_G = -\frac{\partial \ln \Theta_D}{\partial \ln V}, \quad \Gamma_\Lambda = -\frac{\partial \ln \Lambda}{\partial \ln V}. \quad (63)$$

Здесь  $\Gamma_G$  - параметр Грюнайзена и  $\Gamma_\Lambda$  - новый безразмерный параметр, описывающий вклад в давление эффектов фонон-фононного взаимодействия. Поскольку скорость звука  $c_0$  и модули упругости предполагаются не зависящими от температуры, то коэффициенты (63) также не зависят от температуры. Учет влияния фонон-фононного взаимодействия на тепловое расширение твердых тел требует специального рассмотрения.

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ**

Из выражения для энтропии (60) следует формула для теплоемкости  $C_V = T(\partial S / \partial T)_V$ :

$$C_V = 3N \left[ 4 \frac{\tau}{\sigma} D_3\left(\frac{\sigma}{\tau}\right) - \frac{3}{e^{\sigma/\tau} - 1} \right] \left( \frac{\sigma}{\tau} - \frac{d\sigma}{d\tau} \right). \quad (64)$$

Входящую в (64) производную от параметра  $\sigma$  по температуре можно найти из уравнения (51), так что:

$$\frac{\sigma}{\tau} - \frac{d\sigma}{d\tau} = \frac{\sigma}{\tau} \frac{(1 - 3\sigma^2)}{1 - 3\sigma^2 + \frac{8}{3} \frac{\Lambda}{\sigma} \left[ \frac{3}{e^{\frac{\sigma}{\tau}} - 1} - 4 \frac{\tau}{\sigma} D_3\left(\frac{\sigma}{\tau}\right) \right]}. \quad (65)$$

При  $\sigma = 1$  формула (64), естественно, дает результаты теории Дебая. Как известно, в теории Дебая выполняется закон соответственных состояний, заключающийся в том, что теплоемкость, а также другие термодинамические величины, являются функциями безразмерной температуры  $\tau = T/\Theta$  [19]. Учет фонон-фононного взаимодействия приводит к нарушению этого закона, и каждая конкретная фононная система дополнительно характеризуется своим безразмерным параметром  $\Lambda$ . Рассмотрим предельные случаи высоких и низких температур.

**Низкие температуры**

При  $T = 0$  параметр  $\sigma = \sigma_0$ , перенормирующий скорость звука, определяется из уравнения (53). При низких температурах  $\sigma = \sigma_0 + \sigma'$ , причем полагаем  $\sigma'/\sigma_0 \ll 1$ . С учетом формул (13), (14), находим

$$\sigma' = \Lambda \frac{8\pi^4}{15(3\sigma_0^2 - 1)} \left( \frac{\tau}{\sigma_0} \right)^4. \quad (66)$$

Тогда из (64) для теплоемкости получаем

$$C_V \approx \frac{12\pi^4}{5} N \left( \frac{\tau}{\sigma_0} \right)^3 \left[ 1 - \Lambda \frac{56\pi^4}{15\sigma_0(3\sigma_0^2-1)} \left( \frac{\tau}{\sigma_0} \right)^4 \right]. \quad (67)$$

По сравнению с теорией Дебая поведение теплоемкости изменилось в двух отношениях. Во-первых, в силу того, что  $\sigma_0 > 1$ , уменьшился коэффициент при кубической зависимости и, во-вторых, наряду с кубической зависимостью появился член пропорциональный  $\tau^7$ .

Часто энергию Дебая определяют по поведению теплоемкости при низких температурах [27,28], которая согласно (67) имеет вид

$$\frac{C_V}{N} \approx \frac{12\pi^4}{5} \left( \frac{T}{\tilde{\Theta}_{D0}} \right)^3. \quad (68)$$

Здесь  $\tilde{\Theta}_{D0} = \sigma_0 \Theta_D$ . Как видим, при измерениях низкотемпературной теплоемкости определяется самосогласованная энергия Дебая  $\tilde{\Theta}_{D0}$ , которая отличается от самосогласованной энергии  $\tilde{\Theta}_D = \sigma \Theta_D$  при конечных температурах.

Для того чтобы поведение теплоемкости подчинялось закону  $T^3$ , необходимо, чтобы второе слагаемое в (67) было много меньше первого, т.е. выполнялось условие

$$\left( \frac{\tau}{\sigma_0} \right)^4 \ll \frac{15\sigma_0(3\sigma_0^2-1)}{56\pi^4 \Lambda}. \quad (69)$$

Если  $\Lambda$  мало, то  $\sigma_0 \approx 1$  и  $(T/\Theta_D)^4 \ll 15/28\pi^4 \Lambda$ . По измерениям отклонения теплоемкости от кубического закона при низких температурах может быть определена безразмерная постоянная  $\Lambda$ . Заметим, что в обычной теории Дебая степенная поправка к кубическому слагаемому для низкотемпературной теплоемкости отсутствует и поправка имеет экспоненциальный характер:

$$C_V^D \approx 3N \left[ \frac{4\pi^4}{5} \tau^3 - \frac{3}{\tau} e^{-\frac{1}{\tau}} \right]. \quad (70)$$

Как видно из (69), с увеличением фонов-фонов взаимодействия температурная область, где справедлив закон  $\tau^3$  сужается. Так, при  $\Lambda = 0,1$  закон  $\tau^3$  хорошо выполняется при  $\tau^4 \ll 0,08$ , а в случае  $\Lambda = 1$  - при  $\tau^4 \ll 0,05$ . Как известно, чтобы ход изменения теплоемкости был достаточно близок к закону  $\tau^3$ , обычно необходима область температур ниже  $\tau \approx 1/50$  [27]. Наличие степенной поправки к низкотемпературной теплоемкости пропорциональной  $\tau^7$  и зависимость температурного интервала, где справедлив закон  $\tau^3$ , от величины постоянной фонов-фонов взаимодействия, возможно, объясняют причину, по которой закон  $\tau^3$  наблюдается при более низких температурах, чем можно было бы ожидать.

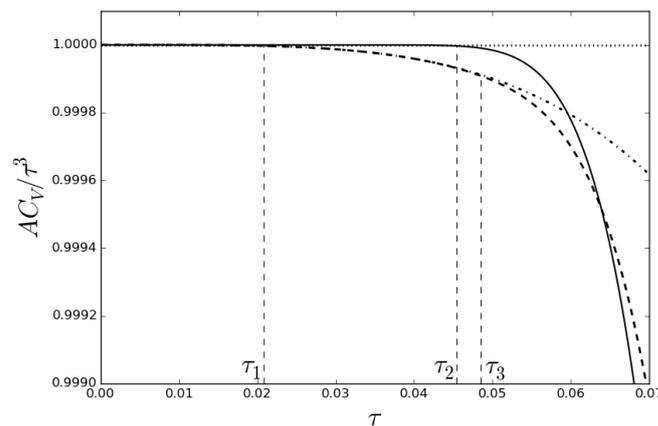


Рис. 2. Поведение теплоемкости при низких температурах.

Здесь  $\Lambda = 0,145$  и  $A = 5\sigma_0^3/12\pi^4 N$ . Теплоемкости: сплошная линия – по теории Дебая; штриховая – для самосогласованных фононов; штрихпунктирная – по приближенной формуле (67). Характерные температуры:  $\tau_1 \approx 0,021$ ,  $\tau_2 \approx 0,045$ ,  $\tau_3 \approx 0,048$  (см. пояснение в тексте).

Температурные зависимости отношения теплоемкости к кубу температуры в теории Дебая и в данном подходе представлены на рис. 2. Как видно из данного рисунка, отклонение теплоемкости от кубического закона для самосогласованных фононов начинается существенно раньше (при  $\tau_1 \approx 0,021$ ), чем для фононов Дебая (при

$\tau_2 \approx 0,045$ ). Температура  $\tau_3 \approx 0,048$  показывает, когда значения, вычисленные по приближенной формуле (67) начинают отклоняться от рассчитанных по точной формуле (64). В качестве критерия отклонения двух кривых  $f_1(\tau)$  и  $f_2(\tau)$  выбиралось условие  $2 \frac{|f_1(\tau) - f_2(\tau)|}{f_1(\tau) + f_2(\tau)} = 3 \cdot 10^{-6}$ . Обнаружение в низкотемпературных измерениях теплоемкости степенной поправки пропорциональной  $T^7$ , подтверждало бы справедливость предлагаемой модели.

### Высокие температуры

Рассмотрим случай высоких температур, таких что  $\tau \gg \sigma$ . Принимая во внимание (14), приходим из (52) к уравнению

$$\sigma^4 - \sigma^2 - \frac{8}{3} \Lambda \tau = 0. \quad (71)$$

Здесь возможны два случая. При малых  $\Lambda$  наряду с условием  $\tau \gg 1$  может быть выполнено условие  $8\Lambda\tau/3 \ll 1$ , так что на температуру имеется ограничение  $\sigma \ll \tau \ll 3/8\Lambda$ . Тогда в этом интервале температур  $\sigma \approx 1 + \frac{4}{3} \Lambda \tau$  и имеем линейное по температуре отклонение от закона Дюлонга - Пти

$$C_V \approx 3N \left( 1 - \frac{4}{3} \Lambda \tau \right). \quad (72)$$

Аналогичная зависимость вида  $C_V = 3N(1 - BT)$  в рамках совершенно иного подхода была получена в [29].

Согласно [29]  $B = 0,63 \frac{a^6}{z \epsilon_{LJ} \sigma_{LJ}^6}$ , где  $\epsilon_{LJ}, \sigma_{LJ}$  - параметры потенциала Леннарда-Джонса,  $a$  - расстояние между ближайшими соседями,  $z$  - число ближайших соседей. Рассчитанные с помощью этой формулы величины безразмерной постоянной фонон-фононного взаимодействия для неона, аргона и криптона приведены в таблице 1. Для всех элементов  $z = 12$  и предполагалось, что  $a/\sigma_{LJ} = 1,1$  [29]. Вычисленное значение  $B$  согласуется с известными экспериментальными данными для криптона [30]. Заметим, однако, что отношение  $a/\sigma_{LJ}$  должно расти с температурой [29], поэтому значения для  $B$  и  $\Lambda$  в таблице 1, скорее всего несколько занижены.

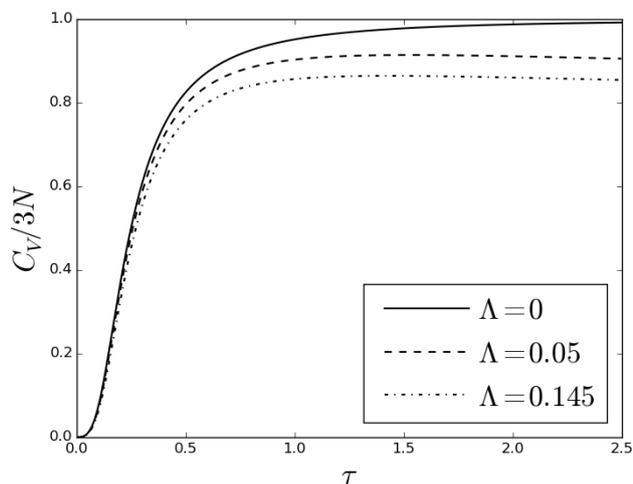


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости при различных значениях параметра фонон-фононного взаимодействия показаны на рис. 3.

При выполнении условий  $8\Lambda\tau/3 \gg 1$  или  $\tau \gg 3/8\Lambda$ , которые в области ниже температуры плавления могут выполняться для твердых тел с достаточно сильным фонон-фононным взаимодействием, из (71) следует, что

$$\sigma \approx \left( \frac{8\Lambda}{3} \right)^{1/4} \tau^{1/4} \quad (73)$$

а теплоемкость выходит на постоянное значение

$$C_V \approx \frac{3}{4} \cdot 3N \quad (74)$$

которое составляет  $3/4$  от значения, даваемого законом Дюлонга - Пти. Зависимости теплоемкости от температуры при некоторых значениях параметра  $\Lambda$

Таблица 1

Безразмерный параметр фонон-фононного взаимодействия			
	Ne	Ar	Kr
$\epsilon_{LJ}, K$	36	121	173
$\Theta_D, K$	75	92	72
$B, K^{-1}$	0,0026	0,0008	0,0005
$\Lambda$	0,145	0,05	0,03

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ САМОСОГЛАСОВАННЫХ ФОНОНОВ**

Приближенный учет фонов-фонов взаимодействия в модели самосогласованного поля с гамильтонианом (16) привел к перенормировке скорости фононов и появлению ее зависимости от температуры. Неучтенное в этом приближении взаимодействие, которое содержится в корреляционном гамильтониане (17), описывает взаимодействие самосогласованных фононов. Хотя в данной работе не исследуются эффекты, связанные с таким взаимодействием, приведем вид гамильтониана (17), записанного в терминах операторов рождения и уничтожения самосогласованных фононов:

$$H_C \equiv H_{ph-ph} = H_C^{(2)} + H_C^{(3)} + H_C^{(4)}, \quad (75)$$

где

$$H_C^{(2)} = \frac{\hbar}{4\rho c_s} (\lambda_{aij} - \lambda \delta_{ab} \delta_{ij}) \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \beta} \frac{k_i k_j}{k} e_a^*(\mathbf{k}, \alpha) e_b(\mathbf{k}, \beta) [\psi_{\mathbf{k}\alpha}^+ \psi_{\mathbf{k}\beta} - \langle \psi_{\mathbf{k}\alpha}^+ \psi_{\mathbf{k}\beta} \rangle], \quad (76)$$

$$H_C^{(3)} = \frac{1}{2\sqrt{V}} \left( \frac{\hbar}{2\rho c_s} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \lambda_{aijk} \delta_{bc} + \frac{1}{3} \lambda_{aijck} \right) \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \\ \alpha, \beta, \gamma}} \frac{k_{1i} k_{2j} k_{3k}}{\sqrt{k_1 k_2 k_3}} \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3) e_a(\mathbf{k}_1, \alpha) e_b(\mathbf{k}_2, \beta) e_c(\mathbf{k}_3, \gamma) \psi_{\mathbf{k}_1\alpha} \psi_{\mathbf{k}_2\beta} \psi_{\mathbf{k}_3\gamma}, \quad (77)$$

$$H_C^{(4)} = \frac{\hbar^2}{16\rho^2 c_s^2 V} \left( \frac{1}{2} \lambda_{ijkl} \delta_{ab} \delta_{cd} + \lambda_{aijkl} \delta_{cd} + \frac{1}{6} \lambda_{aijckdl} \right) \times \\ \times \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4 \\ \alpha, \beta, \gamma, \delta}} \frac{k_{1i} k_{2j} k_{3k} k_{4l}}{\sqrt{k_1 k_2 k_3 k_4}} \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4) e_a(\mathbf{k}_1, \alpha) e_b(\mathbf{k}_2, \beta) e_c(\mathbf{k}_3, \gamma) e_d(\mathbf{k}_4, \delta) \times \\ \times [\psi_{\mathbf{k}_1\alpha} \psi_{\mathbf{k}_2\beta} \psi_{\mathbf{k}_3\gamma} \psi_{\mathbf{k}_4\delta} - \langle \psi_{\mathbf{k}_1\alpha} \psi_{\mathbf{k}_2\beta} \psi_{\mathbf{k}_3\gamma} \psi_{\mathbf{k}_4\delta} \rangle]. \quad (78)$$

Здесь  $\psi_{\mathbf{k}\alpha} = \psi_{-\mathbf{k}\alpha}^+ = b_{\mathbf{k}\alpha} + b_{-\mathbf{k}\alpha}^+$ , а также:  $\Delta(\mathbf{k})=1$  если  $\mathbf{k}=0$  и  $\Delta(\mathbf{k})=0$  если  $\mathbf{k} \neq 0$ . Вклад фонов-фонов взаимодействия самосогласованных фононов (75) в термодинамику системы может быть учтен по теории возмущений с использованием диаграммной техники [22]. На основе гамильтониана фонов-фонов взаимодействия (75) может быть построена кинетика самосогласованных фононов [31,32]. Предложенный подход может быть также применен для формулировки самосогласованной кинетической теории квазичастиц произвольной природы, подобной газодинамической теории, развитой в работах [33,34].

**ВЫВОДЫ**

Метод самосогласованного поля применен для описания взаимодействующих фононов в твердом теле. Учет фонов-фонов взаимодействия в приближении самосогласованного поля приводит к появлению зависимости скорости таких фононов от температуры. Введенные в предлагаемом подходе фононы, могут быть названы «самосогласованными» или «одетыми», в отличие от «голых» фононов теории Дебая. Построена термодинамика системы «самосогласованных» фононов. Вычислена фоновая теплоемкость и показано, что при низких температурах к зависимости  $T^3$  имеется степенная поправка, пропорциональная  $T^7$ . Это, по-видимому, позволяет объяснить, почему закон  $T^3$  для теплоемкости наблюдается только при довольно низких температурах. Наблюдение в эксперименте, наряду с кубической, зависимости  $T^7$  в низкотемпературной теплоемкости может быть критерием правильности предложенной теории. При высоких температурах предсказывается отклонение от закона Дюлонга-Пти, пропорциональное  $T$ , что наблюдается в эксперименте.

Поскольку в данной работе вводится представление о различных типах квазичастиц-фононов, а именно, «голых» (или «дебаевских») и «одетых» (или «самосогласованных»), то в заключении сделаем общее замечание о квазичастичном описании многочастичных систем. Представление о квазичастицах, является приближенным по своей сути, поскольку, если бы была возможность точно решить многочастичную задачу, то необходимость во введении понятия о квазичастицах не возникало бы. Однако, поскольку многочастичная задача заведомо точно решена быть не может, то представление о квазичастицах, несомненно, носит фундаментальный характер, хотя само введение квазичастиц для той или иной системы является неоднозначным. Может быть задан вопрос: «Какие из различных образом определенных квазичастиц являются наиболее «реальными»?» Очевидно, что такими наиболее «реальными» следует считать те квазичастицы, которые максимально хорошо описывают данную систему в модели идеального газа этих квазичастиц. Модель самосогласованного поля строится таким образом, что квадратичный гамильтониан модели выбирается наиболее близким к точному гамильтониану системы [18, 20-22], и, следовательно, квазичастицы, возникающие в рамках такой модели, максимально хорошо описывают данную систему. Для дальнейшего улучшения описания, следует учитывать взаимодействие между квазичастицами. Сделанное замечание полностью относится к «самосогласованным» фононам, с помощью которых, как было показано, удается описывать более тонкие эффекты, чем с помощью фононов в дебаевском приближении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Einstein A. Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme // Ann. Phys. – 1906. – Vol. 327. – No.1. – P. 180-190.
2. Einstein A. Elementare Betrachtungen über die thermische Molekularbewegung in festen Körpern // Ann. Phys. – 1911. – Vol. 340. – No.9. – P. 679-694.
3. Debye P. Zur Theorie der spezifischen Wärmen // Ann. Phys. – 1912. – Vol. 344. – No.14. – P. 789-839.
4. Born M., von Karman Th. Zs. Phys. – 1912. – Vol. 13. – P. 297.
5. Born M., von Karman Th. Zs. Phys. – 1913. – Vol. 14. – P. 15.
6. Born M., Huang K. Dinamicheskaya teoriya kristallicheskih reshotok [Dynamical theory of crystal lattices]. – M.: IIL, 1958. – 488 c. (In Russian)
7. Hooton D.J. A new treatment of anharmonicity in lattice thermodynamics I // Philos. Mag. – 1955. – Vol. 46. – P. 422-432.
8. Hooton D.J. The use of a model in anharmonic lattice dynamics // Philos. Mag. – 1958. – Vol. 49. – P. 49-54.
9. Hui J.C.K., Allen P.B. Thermodynamics of anharmonic crystals with application to Nb // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1975. – Vol. 8. – P. 2923-2935.
10. Kunc K., Martin R.M. *Ab initio* force constants of GaAs: a new approach to calculation of phonons and dielectric properties // Phys. Rev. Lett. – 1982. – Vol. 48. – No.6. – P. 406-409.
11. Baroni S., de Gironcoli S., Corso A.D. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory // Reviews of Modern Physics. – 2001. – Vol. 73. – No.2. – P. 515-562.
12. Souvatzis P., Eriksson O., Katsnelson M.I., Rudin S.P. Entropy driven stabilization of energetically unstable crystal structures explained from first principles theory // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 100. – P. 095901-(1-4).
13. Hellman O., Abrikosov I.A., Simak S.I. Lattice dynamics of anharmonic solids from first principles // Phys. Rev. B – 2011. – Vol. 84. – P. 180301 - (1-4).
14. Errea I., Rousseau B., Bergara A. Anharmonic stabilization of the high-pressure simple cubic phase of calcium // Phys. Rev. Lett. – 2011. – Vol. 106. – P. 165501-(1-4).
15. Antolin N., Restrepo O.D., Windl W. Fast free-energy calculations for unstable high-temperature phases // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 86. – P. 054119 - (1-5).
16. Monserrat B., Drummond N.D., Needs R.J. Anharmonic vibrational properties in periodic systems: energy, electron-phonon coupling, and stress // Phys. Rev. B. – 2013. – Vol. 87. – P. 144302 - (1-10).
17. Errea I., Calandra M., Mauri F. Anharmonic free-energy and phonon dispersions from the stochastic self-consistent harmonic approximation: Application to platinum and palladium hydrides // Phys. Rev. B. – 2014. – Vol. 89. – P. 064302 - (1-16).
18. Poluektov Yu.M. Samosoglasovannoe opisaniye sistemy vzaimodeystvuyushchikh fononov [Self-consistent description of a system of interacting phonons] // FNT. – 2015. – T. 41, No.11. – S. 1081-1090. [Low Temperature Physics. – 2015. – Vol. 41. – No.11. – P. 922-929]. (In Russian)
19. Landau L.D., Lifshic E.M. Statisticheskaya fizika. Chast' I [Statistical physics. Part I.]. – M.: Nauka, 1976. – 584 p. (In Russian)
20. Poluektov Yu.M. Pro kvantovopol'ovyy opys bagatochastynkovykh Fermi-sistem zi spontanno porushenyy simetriyamy [On the quantum-field description of many particles Fermi systems with spontaneously broken symmetry] // UFZh. – 2005. – Vol. 50. – No.11. – P. 1303-1315 [arXiv.org cond-mat arXiv: 1303.4913]. (In Russian)
21. Poluektov Yu.M. Model' samosoglasovannogo polya dlya prostranstvenno-neodnorodnykh Boze-sistem [Self-consistent field model for spatially inhomogeneous Bose systems] // FNT. – 2002. – Vol. 28, No.6. – S. 604-620. [Low Temperature Physics. – 2002. – Vol. 28. – No.6. – P. 429-441]. (In Russian)
22. Poluektov Yu.M. Pro kvantovopol'ovyy opys bagatochastynkovykh Boze-sistem zi spontanno porushenyy simetriyamy [On the quantum-field description of many particles Bose systems with spontaneously broken symmetry] // UFZh. – 2007. – Vol. 52. – No.6. – SP. 578-594 [arXiv.org cond-mat arXiv: 1306.2103]. (In Russian)
23. Poluektov Yu.M. Modifitsirovannaya teoriya vozmushchenii dlya angarmonicheskogo oscillyatora [A modified perturbation theory for anharmonic oscillator] // Izvestiya vuzov. Fizika. – 2004. – Vol. 47. – No.6. – P. 74-79. [Russian physics journal. – 2004. – Vol. 47. – No.6. – P. 656-663]. (In Russian)
24. Poluektov Yu.M. O teorii vozmushchenii dlya asimmetrichnogo angarmonicheskogo oscillyatora [On the perturbation theory for asymmetric anharmonic oscillator] // Izvestiya vuzov. Fizika. – 2009. – Vol. 52, No.1. – P. 30-40. [Russian physics journal. – 2009. – Vol. 52. – No.1. – P. 33-45]. (In Russian)
25. Zaiman Dzh. Printsipy teorii tverdogo tela [Principles of solid state theory]. – M.: Mir, 1966. – 416 p. (In Russian)
26. Reislend Dzh. Fizika fononov [Phonons Physics]. – M.: Mir, 1975. – 365 p. (In Russian)
27. Kittel' Ch. Vvedeniye v fiziku tverdogo tela [Introduction to Solid State Physics]. – M.: Nauka, 1978. – 792 p. (In Russian)
28. Ashkroft N., Mermin N. Fizika tverdogo tela. Tom 2 [Solid State Physics. Volume 2.]. – M.: Mir, 1979. – 422 p. (In Russian)
29. Bazarov I.P. Statisticheskaya teoriya kristallicheskogo sostoyaniya [Statistical theory of the crystal state.]. Izdatel'stvo Moskovskogo universiteta, 1972. – 118 p. (In Russian)
30. Clusius K. Zeit. Phys. Chem. – 1936. – B31. – P. 459. (In Russian)
31. Zaiman Dzh. Elektrony i fonony [The electrons and phonons]. – M.: IIL, 1962. – 488 p. (In Russian)
32. Gurevich V.L. Kinetika fononnykh sistem [Kinetics of phonon systems]. – M.: Nauka, 1980. – 400 s. (In Russian)
33. Akhiezer A.I., Aleksin V.F., Khodusov V.D. Gazodinamika kvazichastitc. I. Obschaya teoriya [Gas dynamics of quasiparticles. I. General theory] // FNT. – 1994. – T. 20. – No.12. – S. 1199-1238. (In Russian)
34. Akhiezer A.I., Aleksin V.F., Khodusov V.D. Gazodinamika kvazichastitc. II. Kineticheskie koeffitsienty v uravneniyakh perenosu kvazichastitc [Gas dynamics of quasiparticles. II. Transport coefficients in the equations of the quasiparticle transport]. // FNT. – 1995. – T. 21. – No.1. – S. 3-23. (In Russian)

PACS: 61.80.-x, 61.80.Jh

## HYDROGEN ISOTOPE RETENTION AND LATTICE DAMAGE IN THE CONSTRUCTIVE MATERIALS IRRADIATED WITH $H^+/D^+$ IONS

**V.V. Bobkov, L.P. Tishchenko, T.I. Peregon, Yu.I. Kovtunenکو**

*V.N. Karazin Kharkov National University*

*Svobody Sq. 4, 61022, Kharkiv, Ukraine*

*e-mail: [ybobkov@mail.ru](mailto:ybobkov@mail.ru), [plipfff@mail.ru](mailto:plipfff@mail.ru)*

Received April 12, 2016

The paper is the result of investigations the authors of initial stages of hydrogen isotope retention and migration, formation of radiation damages of lattice in the constructive materials irradiated with  $H^+/D^+$  ions. The studies methods were thermal desorption spectroscopy (TDS) combined with electron microscopy (TEM and SEM) and electrical resistance measurements. Deuterium retention was studied as a function of ion fluence, implantation temperature, incident ions energy and pre-implantation by  $He^+$  ions. Special attention was given to the investigation of thin films of constructive metals irradiated with  $D^+$  ions with the range greater than the film thickness. Also the trapping of deuterium in thin metallic films was investigated at  $D^+$  ions implantation (the range was comparable with the film thickness). Possible mechanisms are proposed to describe the observed processes.

**KEYWORDS:** defects; deuterium, hydrogen; retention; implantation; desorption; plasma-facing materials

### НАКОПИЧЕННЯ ІЗОТОПІВ ВОДНЮ ТА ДЕФЕКТІВ РЕШІТКИ В КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ, ОПРОМІНЕНИХ ІОНАМИ $H^+/D^+$

**В.В. Бобков, Л.П. Тищенко, Т.І. Перегон, Ю.І. Ковтуненко**

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна*

*м. Свободи, 4, Харків, 61022, Україна*

Стаття є підсумком досліджень авторів статті початкових етапів накопичення та міграції ізоотопів водню, утворення радіаційних пошкоджень кристалічної решітки в конструкційних матеріалах, що опромінені іонами  $H^+/D^+$ . Дослідження проводилися за допомогою термодесорбційної спектроскопії в комбінації з електронною мікроскопією (ПЕМ і РЕМ) і вимірюванням електричного опору. Утримання дейтерію вивчалось в залежності від дози опромінення, температури імплантації, енергії падаючих іонів і попереднього опромінення іонами  $He^+$ . Особливу увагу приділено дослідженню тонких плівок конструкційних металів, що опромінені іонами  $D^+$  з пробігом, більшим за товщину плівки («прострел»), а також дослідженню тонких металевих плівок з імпантованими іонами  $D^+$  (пробіг іонів був порівняний з товщиною плівки). Запропоновано можливі механізми процесів, що спостерігаються.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** дефекти, дейтерій, водень, накопичення, імплантація, десорбція, конструкційні матеріали

### НАКОПЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА И ДЕФЕКТОВ РЕШЕТКИ В КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ $H^+/D^+$

**В.В. Бобков, Л.П. Тищенко, Т.И. Перегон, Ю.И. Ковтуненко**

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина*

*пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина*

Статья представляет итог исследований авторов статьи начальных стадий накопления и миграции изотопов водорода, образования радиационных повреждений кристаллической решетки в конструкционных материалах, облученных ионами  $H^+/D^+$ . Исследования проводились методами термодесорбционной спектроскопии в сочетании с электронной микроскопией (ПЭМ и РЭМ) и измерением электрического сопротивления. Накопление дейтерия в материалах изучалось в зависимости от дозы облучения ионами, температуры мишени при имплантации, энергии падающих ионов и предварительного облучения ионами  $He^+$ . Особое внимание уделено исследованиям тонких пленок конструкционных металлов, облученных ионами  $D^+$  с пробегом больше толщины пленки («прострел»), а также исследованию тонких металлических пленок с имплантированными ионами  $D^+$  (пробег ионов сопоставим с толщиной пленки). Предложены возможные механизмы наблюдаемых процессов.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** дефекты, дейтерий, водород, накопление, имплантация, десорбция, конструкционные материалы

В современных экспериментах по термоядерному D/T синтезу, для построения и эксплуатации будущего ТЯР очень важной проблемой является взаимодействие удерживаемой магнитным полем горячей плазмы с контактирующими конструкциями установки [1]. Захват и термическое освобождение изотопов водорода из материалов стенки при взаимодействии плазмы с их поверхностью являются важными факторами работоспособности будущих реакторов. Кроме того, изотопы водорода, имплантируемые в материал стенки, создают проблему накопления в них трития. Сведения о поведении имплантированных изотопов водорода в энергетически нагруженных частях термоядерных устройств необходимы также для понимания их рециклинга под воздействием плазмы. Одной из важных задач проекта ИТЭР является выбор конструкционных материалов для защиты устройств, контактирующих с плазмой. В соответствии с требованиями и критериями отбора устройств ИТЭР, облицовочные материалы могут быть выбраны из бериллия, углеродосодержащих композитов и вольфрама [1–3]. В последнее десятилетие процессы захвата дейтерия и образования дефектов решетки, реэмиссии и термо-

десорбции дейтерия из материалов на основе Be, W и материалов на основе графита интенсивно изучаются [2, 4-11]. Перечисленные исследования выполнены с объектами, облученными ионами  $D^+$  при высоких дозах облучения, значительно выше  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , когда, как известно [5], в объеме образцов образуются преимущественно скопления имплантированных частиц дейтерия в виде пузырьков, а на поверхности – блистеры. Большой интерес вызывают исследования начальных стадий накопления ионно-имплантированных изотопов водорода в кристаллической решетке материалов с образованием твердых растворов внедрения или замещения. Тогда исследования должны быть выполнены с объектами, облученными при малых дозах облучения ионами изотопов водорода. В литературе данные по исследованию начальных стадий накопления этих газов немногочисленны.

В настоящей статье представлены итоговые результаты экспериментальных работ по изучению закономерностей образования и отжига собственных радиационных дефектов кристаллической решетки, исследованию накопления и термического выделения в вакуум ионно-имплантированных в решетку изотопов водорода (D, H) из ряда конструкционных материалов для устройств УТС. Исследования выполнены в НИП лаборатории ионных процессов ФТФ ХНУ имени В.Н. Каразина. Используются методы термодесорбционной спектроскопии (ТДС), электронной микроскопии и измерения электросопротивления, чувствительного к точечным радиационным дефектам кристаллической решетки. Исследованы чистые металлы в массивном виде Be, Zr, Ta и W и в виде тонких пленок V, Cr, Fe, Ni, Nb; углеродосодержащие материалы: графит МПГ-8, легированный Ti, и углеситалл УСБ-15И; сложные соединения: марганцовистая аустенитная сталь марки Cr12Mn20W, сплав ванадия  $V_{75}Cr_{25}$ ; нитриды TiN и BN; полупроводники GaAs, GaP и Si. Определены значения коэффициентов захвата образцами дейтерия. Исследована термическая десорбция  $D_2$  из образцов в вакуум при постимплантационном нагреве. Представлены результаты по влиянию дозы облучения  $F$  и энергии  $E$  ионов  $H^+$  и  $D^+$ , температуры  $T_0$  мишени при бомбардировке и предварительной имплантации гелия на величину коэффициента захвата дейтерия и характер спектров его термической десорбции из перечисленных материалов. Изучено изменение электросопротивления тонких металлических пленок, моделирующих приповерхностный слой массивных материалов и являющихся компонентами исследованных стали и сплава, в процессе ионной бомбардировки изотопами водорода и при последующем нагреве.

Цель исследований – изучение процессов образования и отжига радиационных дефектов, взаимодействия собственных дефектов матрицы и имплантированных частиц ионного пучка; изучение изменений микроструктуры приповерхностного слоя и морфологии поверхности образцов, облученных изотопами водорода. Исследования процессов имплантации ионов дейтерия в функциональные вольфрамовые покрытия композиционных структур в НИП лаборатории продолжаются.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Описание исследованных образцов в исходном состоянии:

- Be – осажденная в вакууме фольга высокой чистоты с содержанием примеси кислорода менее 0,5 ат % [11] толщиной 0,2 мм;
- Zr – осажденная в вакууме фольга из Zr чистоты 99,6% толщиной 7,1 – 7,3 мкм;
- Ta – фольга чистоты 99,8% толщиной 0,05 мм;
- W – фольга чистоты 99,9% толщиной 0,05 мм;
- эпитаксиальные пленки Cr(001), Ni(111), Ni(001), Nb(110), V(110) и поликристаллические пленки Fe с толщинами 50 – 200 нм и средним размером зерен 100 – 130 нм, полученные электронно-лучевым испарением чистых металлов (99,99 – 99,6%) и конденсацией их паров на сколы KCl или слюды фторфлогопит в криогенном вакууме не хуже  $10^{-6}$  Па во время напыления. Исследовались свободные пленки, отделенные от подложек;
- графит МПГ-8 – пластины толщиной 0,5 мм. Это высокопрочный, мелкозернистый, малопористый материал с гомогенной структурой и легированный Ti; получен, согласно [12, 13], из непрокаленного нефтяного кокса и каменноугольного пека прессованием с последующим отжигом и графитизацией;
- углеситалл УСБ-15И – пластины толщиной 1 мм; согласно [12, 14, 15], это материал с однородной мелкозернистой структурой с характерным размером зерен 50 нм и псевдогексагональной решеткой. Материал квазиизотропный, высокопрочный, монолитный, получен при одностадийном каталитическом пиролизе в присутствии В на нагретую до 1800 К подложку. В своей элементной основе это углерод с 10–15% содержанием В;
- марганцовистая аустенитная сталь марки Cr12Mn20W в виде пластин толщиной 0,2 мм имела состав в %: Fe – 66,41, Mn – 20, Cr – 12, Si – 0,33, C – 0,101, Ni – 0,01, W – 0,95;
- сплав ванадия в виде пластин толщиной 0,4 мм имел состав в %: V – 75, Cr – 24,81, Fe – 0,13, W – 0,027, Y – 0,024, Ni < 0,001, Ti < 0,005;
- TiN – покрытие толщиной ~10 мкм, полученное вакуумно-плазменным осаждением Ti в атмосфере азота с давлением  $10^{-2}$  – 6,6 Па на подложки из стали X18H10T. Имеет ГЦК решетку и плотность дислокаций  $2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  [16];
- BN – пластины толщиной 0,6 мм, полученные методом газофазного осаждения; это высокодисперсный по-

ликристаллический материал с анизотропной гексагональной графитоподобной решеткой с сильно аксиальной текстурой и плотностью дислокаций  $10^{10} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$  [17];

- GaAs (100) – в виде пластин толщиной 0,4 мм, легированный Sn,  $n = 5,6 \cdot 10^{16} - 1,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;
- GaP (111) – в виде пластин толщиной 0,4 мм, легированный Te,  $n = (4 - 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;
- Si – пластины толщиной 0,4 мм.

Образцы облучались при подавлении вторичных электронов моноэнергетичным масс-сепарированным пучком ионов  $D_2^+$  с плотностью тока порядка  $1 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$  до доз облучения  $F$ , лежащих в интервале  $1 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Энергия ионов  $D_2^+$  составляла 40 кэВ (20 кэВ  $D^+$ ) либо набор 10, 20 и 30 кэВ (5, 10, 15 кэВ  $D^+$ ) для осуществления более однородного профиля распределения имплантированных частиц дейтерия по глубине. В ряде экспериментов (преимущественно при исследовании тонких пленок металлов) образцы облучались моноэнергетичными масс-сепарированными пучками ионов  $D^+$  или  $H^+$  при энергиях в интервале 10 – 40 кэВ до доз облучения в диапазоне  $(1-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  при комнатной температуре.

Предварительно имплантированные в образцы ионы  $He^+$  имели энергию 30 кэВ или набор 5, 10 и 15 кэВ, для более однородного распределения частиц гелия по глубине. Значения энергии ионов  $He^+$  и  $D_2^+$  подбирались в каждом эксперименте такими, чтобы их проективные пробеги были одинаковыми. Средние проективные пробеги ионов  $H^+$ ,  $D^+$  и  $He^+$  в образцах исследованных материалов оценивались по данным работ [18, 19], и их значения находились в интервале 10 – 400 нм. В случае комбинированных последовательных имплантаций по схеме  $He^+$ ,  $D_2^+$  энергии и дозы ионов были такими же, что и в опытах с имплантацией ионов одного типа. Исследованные образцы облучались как при комнатной, так и при более высоких температурах мишени в интервале 370 – 670 К.

При изучении процессов накопления ионно-имплантированных изотопов водорода в конструкционных материалах и выделения их в вакуум, образования и отжига собственных радиационных дефектов кристаллической решетки материалов и их взаимодействия друг с другом и с изотопами водорода были использованы следующие методы: термодесорбционная спектрометрия (ТДС), измерение электрического сопротивления и электронная микроскопия микроструктуры приповерхностного слоя (ПЭМ) и морфологии поверхности (РЭМ) образцов как в исходном состоянии, так и после облучения и отжига.

Методом ТДС изучали коэффициенты захвата дейтерия  $\eta_{D_2}$  и гелия  $\eta_{He}$  образцами и получали сведения об их реэмиссии в процессе ионной бомбардировки мишени; исследовались спектры термической десорбции этих газов из образцов в вакуум. Измерения коэффициентов захвата перечисленных частиц проводились при помощи быстрого нагрева облученных образцов (методом вспышки) при полном их испарении. Величина  $\eta$  рассчитывалась как отношение концентрации  $C$  захваченного при ионной имплантации газа к дозе облучения  $F$  ионами этого газа. Значения реэмиссии имплантированных частиц оценивались по величинам  $(1 - \eta_{D_2})$  или  $(1 - \eta_{He})$ . Спектры термической десорбции изотопов водорода и гелия изучали при нагреве облученных образцов с постоянной скоростью (0,1; 0,5; 1,0; 2,0  $\text{К} \cdot \text{с}^{-1}$ ) в температурном интервале 290 – 2000 К. Они представляли собой зависимости количества  $S$  частиц имплантированного газа, выделившихся при данной температуре нагрева  $T$ , от значения этой температуры. Нагрев облученных образцов проводился на Ta ленте с приваренной к ней термопарой (хромель—алюмель, вольфрам—вольфрам-рений, платина—сплав платины и 10% родия). Абсолютная ошибка измерения температуры не превышала  $\pm 10 \text{ К}$ . Измерение величин  $C$  и  $S$  выполнены при помощи масс-спектрометров МХ-7303 и ПТИ-7А, калиброванных натекателем ГЕЛИТ-1, и данных по сечению ионизации в их источниках частиц гелия, водорода и дейтерия [20]. Парциальное давление водорода перед началом нагрева составляло  $1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$ , а дейтерия и гелия – менее  $1 \cdot 10^{-7} \text{ Па}$ . Чувствительность использованного метода к определению количества выделяющихся в вакуум частиц дейтерия и гелия была не хуже  $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

Для изучения изменений электрического сопротивления  $R$  тонких металлических пленок в процессе бомбардировки и отжига использовалась четырехзондовая схема измерения падения напряжения на образце при помощи потенциометра Р-306 с точностью  $2 \cdot 10^{-4} \text{ мВ}$ ; относительная ошибка измерения величины  $R$  составляла  $\pm 0,01\%$ .

Изучение изменений микроструктуры и фазовые превращения приповерхностного слоя, содержащего имплантированные частицы изотопов водорода, проводилось на утоненных массивных материалах и на облученных металлических тонких пленках, моделирующих приповерхностный слой, при помощи просвечивающего электронного микроскопа ПЭМ-У. Изучение изменений морфологии поверхности облученных образцов проводилось на растровом электронном микроскопе РЭМ-100У.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Исследование закономерностей накопления ионно-имплантированных изотопов водорода в конструкционных материалах

Закономерности накопления изотопов водорода (протия и дейтерия) в процессе ионной бомбардировки образцов изучались по зависимостям количества  $C$  имплантированного газа и прироста удельного электросопротивления  $\Delta\rho$  от дозы облучения  $F$  ионами исследуемого газа. Величина  $C$  измерялась по количеству десорбированного газа при быстром нагреве облученных образцов (методом взрывного и полного их испарения). На

рис. 1 показаны дозовые зависимости вплоть до  $F=1 \cdot 10^{18} \text{см}^{-2}$  количества имплантированного дейтерия  $C_{D_2}$  в сплаве ванадия  $V_{75}Cr_{25}$  (кривая 1), марганцовистой аустенитной стали  $Cr_{12}Mn_{20}W$  (кривая 2) и  $Fe$  (кривая 3). Зависимости  $C_{D_2} = f(F)$  в исследованном интервале доз облучения монотонно растут и стремятся к насыщению при дозах выше  $1,0 \cdot 10^{18} \text{см}^{-2}$ .

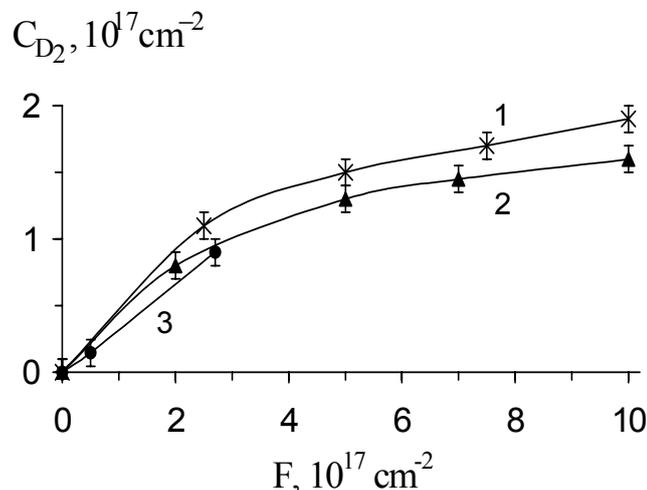


Рис. 1. Зависимости концентрации захваченных частиц дейтерия от дозы облучения ионами  $D_2^+$  сплав ванадия  $V_{75}Cr_{25}$  (1), марганцовистая аустенитная сталь (2) и  $Fe$  (3); 1,2 –  $D_2^+$ :  $E=40 \text{кэВ}$ ,  $T_0=290 \text{К}$ ; 3 –  $D_2^+$ :  $E=40 \text{кэВ}$ ,  $T_0=370 \text{К}$ .

В процессе имплантации ионов изотопов водорода удельное электросопротивление образцов также монотонно увеличивается с ростом дозы облучения. Для пленок  $Fe$ ,  $Ni$ ,  $Cr$ ,  $V$  и  $Nb$  (т.е. металлов, входящих в состав исследованных сплава ванадия и марганцовистой аустенитной стали) на рис. 2 и рис. 3 показаны зависимости относительного прироста удельного электросопротивления  $\Delta\rho/\rho_0$  от дозы облучения  $F$  ионами  $H^+$  или  $D^+$  в процессе бомбардировки при комнатной температуре [21–24]. Величина прироста  $\Delta\rho/\rho_0$  зависит для данного образца от типа ионов и условий облучения ими. Зависимости  $\Delta\rho/\rho_0=f(F)$  на рис. 2 получены при двух режимах облучения: а) когда пробег протонов равен толщине пленки и б) когда он намного превышает ее толщину. В последнем случае облученные пленки простреливались насквозь ионами  $H^+$  и практически не содержали в себе имплантированного водорода. Прирост удельного электросопротивления пленок, облученных в режиме “прострела” (рис. 2б), по сравнению с режимом имплантации (рис. 2а) в 2–3 раза меньше.

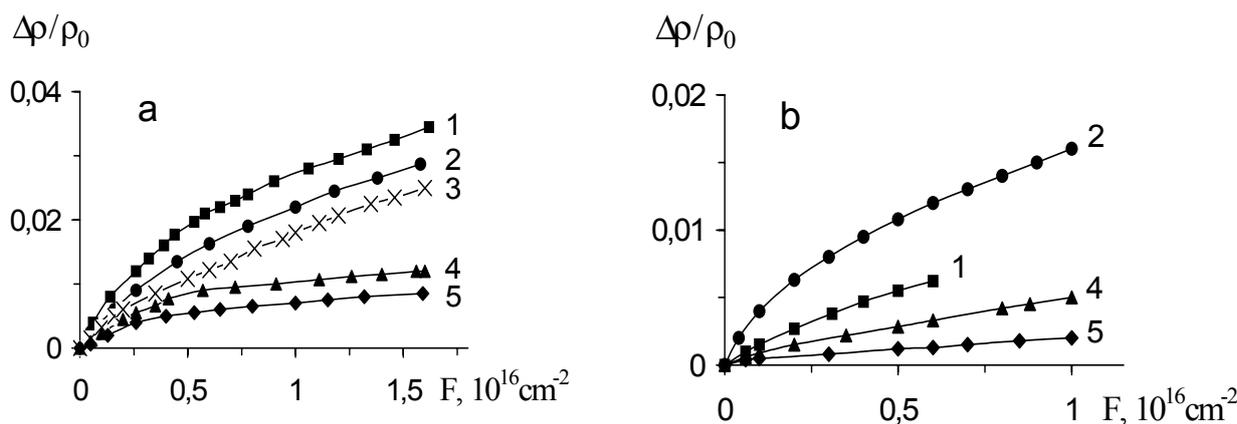


Рис. 2. Зависимости относительного прироста электросопротивления пленок  $Nb$ ,  $Cr$ ,  $V$ ,  $Fe$  и  $Ni$  от дозы облучения ионами  $H^+$  в условиях их имплантации (а) и «прострела» (б) при комнатной температуре: (а) 1 –  $Nb$  (130 нм),  $H^+$  (20 кэВ); 2 –  $Cr$  (100 нм),  $H^+$  (12 кэВ); 3 –  $V$  (100 нм),  $H^+$  (10 кэВ); 4 –  $Fe$  (90 нм),  $H^+$  (15 кэВ); 5 –  $Ni$  (100 нм),  $H^+$  (10 кэВ); (б)  $H^+$  (40 кэВ): 1 –  $Nb$  (60 нм), 2 –  $Cr$  (100 нм), 4 –  $Fe$  (90 нм), 5 –  $Ni$  (80 нм).

Увеличение электросопротивления пленок, облученных в таких условиях, можно связать с образованием точечных радиационных дефектов матрицы. Прирост  $\Delta\rho$  пленок, облученных по режиму “а” (рис. 2а и рис. 3), обусловлен накоплением, помимо собственных радиационных дефектов кристаллической решетки, еще и при-

месных в виде имплантированных частиц бомбардирующего пучка ионов  $H^+$  или  $D^+$ . Значение величины прироста электросопротивления исследованных пленок (кроме пленок Ni и Fe) сохраняется при температуре облучения во времени после прекращения бомбардировки в обоих режимах. Сохранение достигнутых приростов электросопротивления пленок свидетельствует об образовании устойчивых точечных дефектов матрицы, присутствие которых в сочетании с высокой междоузельной подвижностью атомов изотопов водорода в ОЦК-металлах [25, 26] благоприятствуют захвату последних кристаллической решеткой с образованием стабильных комплексов газ – дефект в экспериментах с имплантацией изотопов водорода.

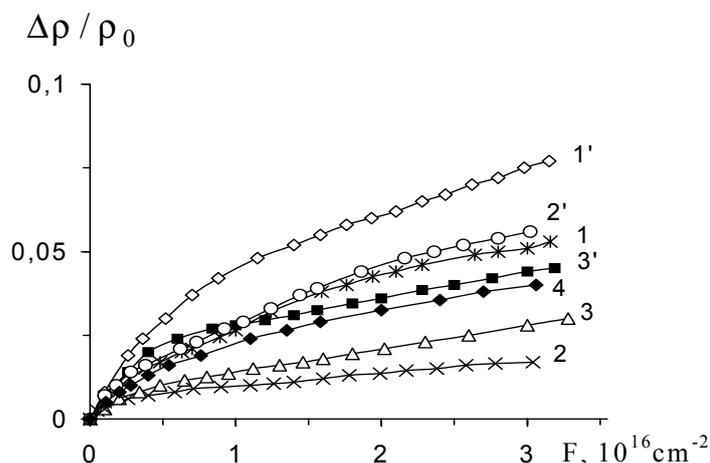


Рис. 3. Зависимости относительного прироста электросопротивления пленок Nb, Fe, Ni и Cr от дозы облучения ионами  $H^+$  (1, 2, 3, 4) или  $D^+$  (1', 2', 3') при комнатной температуре  
1, 1' – Nb (100 нм),  $H^+$  и  $D^+$  (20 кэВ); 2 – Fe (90 нм),  $H^+$  (15 кэВ); 2' – Fe (110 нм),  $D^+$  (30 кэВ); 3 – Ni (80 нм),  $H^+$  (15 кэВ); 3' – Ni (80 нм),  $D^+$  (20 кэВ); 4 – Cr (100 нм),  $H^+$  (12 кэВ).

Одной из характеристик, описывающих накопление имплантированных изотопов водорода, является коэффициент захвата  $\eta$  этих газов материалами. Величина  $1-\eta$  характеризует реэмиссию бомбардирующих частиц газа в процессе облучения образцов. Для дейтерия, имплантированного при комнатной температуре до одной и той же дозы при одинаковом наборе энергий ионов  $D_2^+$ , на рис. 4. показаны значения величины  $\eta_{D_2}$  для различных материалов (Be, графит МПГ-8, Si, сплав  $V_{75}Cr_{25}$ , Zr, Ta, W). Наименьшее значение коэффициента захвата дейтерия наблюдается у вольфрама и составляет  $0,06 \pm 0,003$ . Наибольшее значение  $\eta_{D_2} = 0,60 \pm 0,03$  получено для Si. Удерживание больших количеств имплантированного дейтерия в образцах Si, графита МПГ-8 и Zr по сравнению с Ta и W приводит к уменьшению реэмиссионного потока этого газа в процессе их бомбардировки ионами  $D_2^+$ . Обнаружено [27 – 31] влияние на значения коэффициента захвата дейтерия температуры  $T_0$  образца при имплантации газа, дозы облучения и энергии облучающих ионов  $D_2^+$ . Предварительное облучение образцов ионами  $He^+$  также влияет на значения величины  $\eta_{D_2}$ .

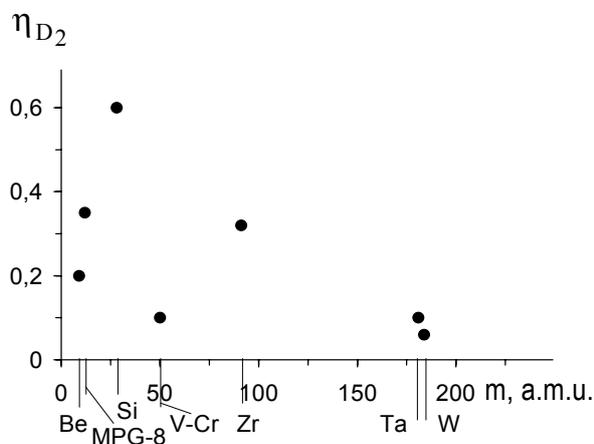


Рис. 4. Значения коэффициента захвата дейтерия для ряда конструкционных материалов:  
 $D_2^+$ :  $E = 10, 20, 30$  кэВ,  $F = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ,  $T_0 = 290 \text{ К}$ .

Зависимости  $\eta_{D_2} = f(T_0)$  для исследованных образцов приведены на рис. 5. Материалы разделены на три группы: (см. на рис. 5a Zr (1), Be (2), Ta (3), W (4); на рис. 5b Be (1), МПГ-8 (2), УСБ-15И (2), TiN (3), BN (4); на рис. 5c сплав  $V_{75}Cr_{25}$  (1), марганцовистая аустенитная сталь (2)). В каждой из них ионы  $D_2^+$  имплантируются в образцы при одинаковых для данной группы энергиях и дозах облучения. Такое разделение исключает влияние на значение величины  $\eta_{D_2}$  этих параметров и показывает изменение коэффициента захвата дейтерия с температурой облучаемого образца. Как видно из рис. 5, при увеличении температуры имплантации  $T_0$  наблюдается уменьшение коэффициента захвата дейтерия предельными материалами. Лишь в случае Be, облученного ионами  $D_2^+$  с набором энергий 10, 20, 30 кэВ до дозы  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (см. рис. 5a, кривая 2), ве-

личина  $\eta_{D_2}$  сохраняется при различных значениях  $T_0$ .

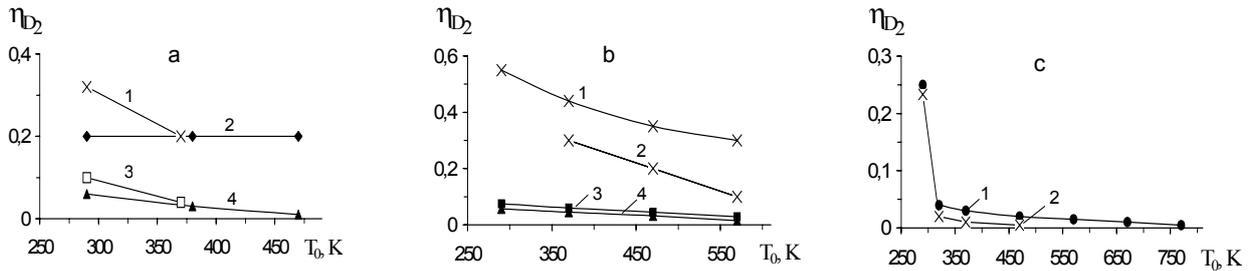


Рис. 5. Зависимости коэффициента захвата дейтерия от температуры облучения ряда материалов (a)  $D_2^+$ :  $E = 10, 20, 30$  кэВ,  $F = 5 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ ; 1 – Zr, 2 – Be, 3 – Ta, 4 – W; (b)  $D_2^+$ :  $E = 40$  кэВ,  $F = 2,5 \cdot 10^{17}$  см $^{-2}$ ; 1 – Be, 2 – графит MPG-8 и углесталл USB-15I, 3 – TiN, 4 – BN; (c)  $D_2^+$ :  $E = 40$  кэВ,  $F = 5 \cdot 10^{17}$  см $^{-2}$ ; 1 – сплав ванадия  $V_{75}Cr_{25}$ , 2 – марганцовистая аустенитная сталь Cr12Mn20W.

Увеличение дозы облучения ионами  $D_2^+$  приводит к уменьшению коэффициента захвата  $\eta_{D_2}$  дейтерия образцами. Рис. 6, на котором приведены зависимости  $\eta_{D_2} = f(F)$  для Be (кривая 1), марганцовистой аустенитной стали (кривая 2) и сплава  $V_{75}Cr_{25}$  (кривая 3) при облучении образцов ионами с одной и той же энергией, показывает уменьшение величины  $\eta_{D_2}$  при дозах облучения  $2,5 \cdot 10^{17} \leq F \leq 1 \cdot 10^{18}$  см $^{-2}$ . Для Be дозы облучения были меньше указанного интервала.

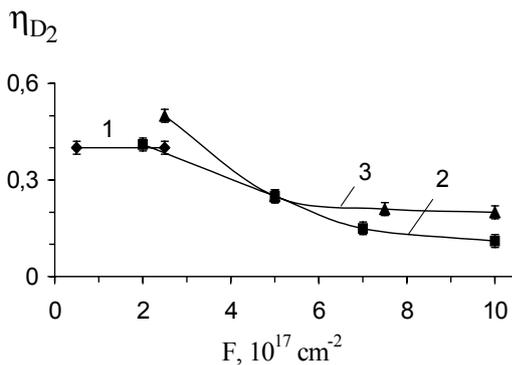


Рис. 6. Зависимости коэффициента захвата дейтерия от дозы облучения ионами  $D_2^+$  1 – Be, 2 – марганцовистая аустенитная сталь Cr12Mn20W, 3 – сплав ванадия  $V_{75}Cr_{25}$ ;  $D_2^+$ :  $E = 40$  кэВ;  $T_0$ , К: 1 – 370, 2,3 – 290.

коэффициента захвата дейтерия образцами в таблице 1 может быть связано как с увеличением глубины пробега ионов из-за увеличения их энергии, так и с характером распределения ионов: однородное и расположенное ближе к поверхности или примерно гауссово и расположенное далее от поверхности. В первом случае резмиссия частиц дейтерия может быть большей, что уменьшает количество захваченных частиц дейтерия.

Исследовалось влияние предварительного облучения образцов ионами  $He^+$  на коэффициент захвата дейтерия. Результаты для Be, графита МПГ-8, Zr, Ta, W, GaP и GaAs представлены в данной статье в виде таблицы 2, для значений коэффициентов  $\eta_{D_2}$  при облучении только ионами  $D_2^+$  и при последовательном облучении  $He^+$ ,  $D_2^+$  (предпоследняя и последняя колонки соответственно). В таблице 2 указаны условия облучения: температура образцов  $T_0$ , энергия  $E$  и доза облучения  $F$  как ионами  $D_2^+$ , так и ионами  $He^+$ . Из таблицы 2 видно, что в образцах Be, графита МПГ-8, Zr, Ta, GaAs, предварительно облученных ионами  $He^+$  и без предоблучения, коэффициент захвата дейтерия имеет одинаковые значения. В W и GaP при исследованных температурах  $T_0$  заметно влияние предварительной имплантации частиц He на захват частиц дейтерия. Коэффициент захвата дейтерия в этом случае в W увеличивается, а в полупроводнике GaP уменьшается.

Для Si, сплава ванадия  $V_{75}Cr_{25}$ , марганцовистой аустенитной стали Cr12Mn20W, нитридов BN и TiN из-за наложения температурных интервалов выделения гелия и дейтерия исследовать влияние предварительного облучения перечисленных материалов ионами  $He^+$  на последующий захват дейтерия не удастся.

В исследованных пленках Cr, Ni и Nb, облученных при комнатной температуре ионами  $D_2^+$  с энергией 20 кэВ до дозы  $3 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ , значения коэффициента захвата дейтерия составляли:  $0,32 \pm 0,02$  (Nb),  $0,26 \pm 0,01$  (Cr),

Коэффициент захвата дейтерия образцами зависит от энергии бомбардирующих ионов  $D_2^+$ . Увеличение энергии ионов при одной и той же дозе облучения приводит к его увеличению. В таблице 1, сформированной в данной статье, для Be, W и сплава ванадия при дозе облучения  $5 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$  показаны значения величины  $\eta_{D_2}$  для набора энергий 10, 20, 30 кэВ и энергии 40 кэВ ионов  $D_2^+$  (верхняя и нижняя строки соответственно). В рассмотренных примерах для энергии 40 кэВ значения коэффициента захвата дейтерия больше.

При облучении ионами  $D_2^+$  с набором энергий 10, 20, 30 кэВ частицы дейтерия в образце расположены однородно по глубине до 100 нм. Полный пробег их (для  $D^+$  в W) по данным [18] не более 200 нм. При облучении ионами  $D_2^+$  с энергией 40 кэВ частицы дейтерия расположены преимущественно на глубине среднего проективного пробега (для  $H^+$  в W это  $R_p \geq 100$  нм), а полный пробег ионов  $D^+$  по [18] составляет 250 нм. Увеличение

0,005±0,0002 (Ni) и около нуля (Fe).

Таблица 1

Зависимость коэффициента захвата дейтерия  $\eta_{D_2}$  образцами от энергии ионов  $D_2^+$

Материал	Условия облучения				$\eta_{D_2}$ , ±5%
	Тип иона	$T_0$ , К	$F$ , $10^{16}$ см <sup>-2</sup>	$E$ , кэВ	
Be	$D_2^+$	370	5	10, 20, 30	0,20
	$D_2^+$	370	5	40	0,40
Сплав $V_{75}Cr_{25}$	$D_2^+$	290	5	10, 20, 30	0,10
	$D_2^+$	290	5	40	0,50
W	$D_2^+$	290	5	10, 20, 30	0,06
	$D_2^+$	290	5	40	0,10

Таблица 2

Влияние предварительного облучения образцов ионами  $He^+$  на коэффициент захвата дейтерия  $\eta_{D_2}$

Параметр	Условия облучения ионами						$\eta_{D_2}$ , ±5%		
	$D_2^+$			$He^+$			$D_2^+$	$He^+$ , $D_2^+$	
Материал	$T_0$ , К	$E$ , кэВ	$F$ , $10^{16}$ см <sup>-2</sup>	$T_0$ , К	$E$ , кэВ	$F$ , $10^{16}$ см <sup>-2</sup>			
Be	290	10, 20, 30	5	290	5, 10, 15	3	0,20	0,20	
	370	10, 20, 30		370	5, 10, 15		3	0,20	0,20
	470	10, 20, 30		470	5, 10, 15		3	0,20	0,20
MPG-8	290	10, 20, 30	5	290	5, 10, 15	3	0,30	0,30	
Zr	370	10, 20, 30	5	370	5, 10, 15	3	0,20	0,20	
Ta	290	10, 20, 30	5	290	5, 10, 15	3	0,10	0,10	
	370	10, 20, 30		370	5, 10, 15		3	0,04	0,04
W	290	10, 20, 30	5	290	5, 10, 15	3	0,06	0,10	
	370	10, 20, 30		370	5, 10, 15		3	0,03	0,08
	470	10, 20, 30		470	5, 10, 15		3	0,01	0,02
GaP	290	40	5	290	30	5	0,76	0,39	
GaAs	290	40	5	290	30	5	0,12	0,13	

Из представленных выше результатов изучения коэффициента захвата дейтерия показано, что его значения  $\eta_{D_2} \leq 0,6$ , а величина  $(1 - \eta_{D_2}) \geq 0,4$ . Отсюда следует, что в процессе облучения образцов ионами  $D_2^+$  происходит не только захват в кристаллическую решетку частиц дейтерия, но и существенное обратное выделение газа в вакуум. В большей степени последнее проявляется в W, в пленках Ni и Fe, где величина  $(1 - \eta_{D_2})$  имеет самые высокие значения. В связи с этим, как видно из рис. 2а, прирост электросопротивления пленок Ni (кривая 5) и пленок Fe (кривая 4), облученных ионами  $H^+$  по режиму "а" (имплантация), меньше, чем  $\Delta\rho/\rho_0$  пленок Nb, Cr и V, облученных аналогично (см. рис. 2а, кривые 1, 2 и 3 соответственно).

#### Исследование термической десорбции дейтерия из конструкционных материалов в вакуум

При нагреве исследованных материалов с имплантированным дейтерием наблюдается термическое выделение дейтерия из объема образцов в вакуум. Значения температурного интервала  $\Delta T$  термической десорбции дейтерия зависят от данного материала для всех исследованных образцов. Спектры термической десорбции  $D_2$  из перечисленных материалов, за исключением Be и углесталла, содержат один пик. Значения величин  $\Delta T$  и температуры  $T_m$  в максимуме пика спектров ТДС даны в таблице 3, составленной по результатам [21–24], [27–31].

Спектры термодесорбции  $D_2$  для W, Zr, Ta, Be, марганцовистой аустенитной стали, сплава ванадия  $V_{75}Cr_{25}$ , Si и графита МПГ-8 показаны на рис. 7 кривыми 1 и 1' [27–30]. Обнаружено [27, 30], что при нагреве облученных ионами  $D_2^+$  образцов имплантированный дейтерий выделяется одновременно в виде однопиковых  $D_2$  и смешанных HD молекул. В работе [32] для Pd и Nb также наблюдали выделение таких молекул. Спектры термодесорбции  $D_2$  и HD идентичны по характеру, значения величины  $T_m$  пика выделения  $D_2$  и HD одинаковы. На рис. 7 сопоставлены эти спектры в виде кривых 1 и 1' для молекулы  $D_2$ , кривых 2 и 2' для молекулы HD в материалах W (а, кривые 1 и 2), Zr (а, кривые 1' и 2'), Ta (б, кривые 1 и 2), Be (с, кривые 1 и 2), марганцовистая

аустенитная сталь (d, кривые 1' и 2'), сплав ванадия V<sub>75</sub>Cr<sub>25</sub> (d, кривые 1 и 2), Si (e, кривые 1 и 2) и графит МПГ-8 (f, кривые 1 и 2).

Таблица 3

Значения температурного интервала  $\Delta T$  газовой выделения, температуры максимума пиков  $T_m$  и энергии активации термодесорбции  $E_d$  дейтерия

Материал	Параметр	$\Delta T$ , К	$T_m$ , К			$E_d$ , эВ
Ве		500 – 1300	600	950		1,55; 2,4
Графит МПГ-8		1000 – 1900			1450	3,88
Углеситалл УСБ-15И		570 – 1700		1000	1200	2,59; 3,10
Si		400 – 1250		1000		
Сплав V <sub>75</sub> Cr <sub>25</sub>		800 – 1200		920		
Пленка Cr		450 – 1300	540			1,5
Пленка Ni		290 – 400	350			
Сталь Cr12Mn20W		350 – 1200	700			
Zr		700 – 1200		900		2,4
Пленка Nb		450 – 1100	630			1,7
Ta		700 – 1300		900		2,2
W		400 – 900	650			1,6
TiN		500 – 1400		800		
GaP		1050 – 1500			1350	1,8
GaAs		650 – 1400		1200		0,5
BN		500 – 1900			1400	

Для оценки концентрации водорода в исходных неотожженных образцах исследовались спектры термодесорбции молекул H<sub>2</sub>. Они приведены на рис.7 для W (а, кривая 3), Zr (а, кривая 3'), Ta (b, кривая 3), Ве (с, кривая 3), сплава ванадия V<sub>75</sub>Cr<sub>25</sub> (d, кривая 3), Si (е, кривая 3) и графита МПГ-8 (f, кривая 3).

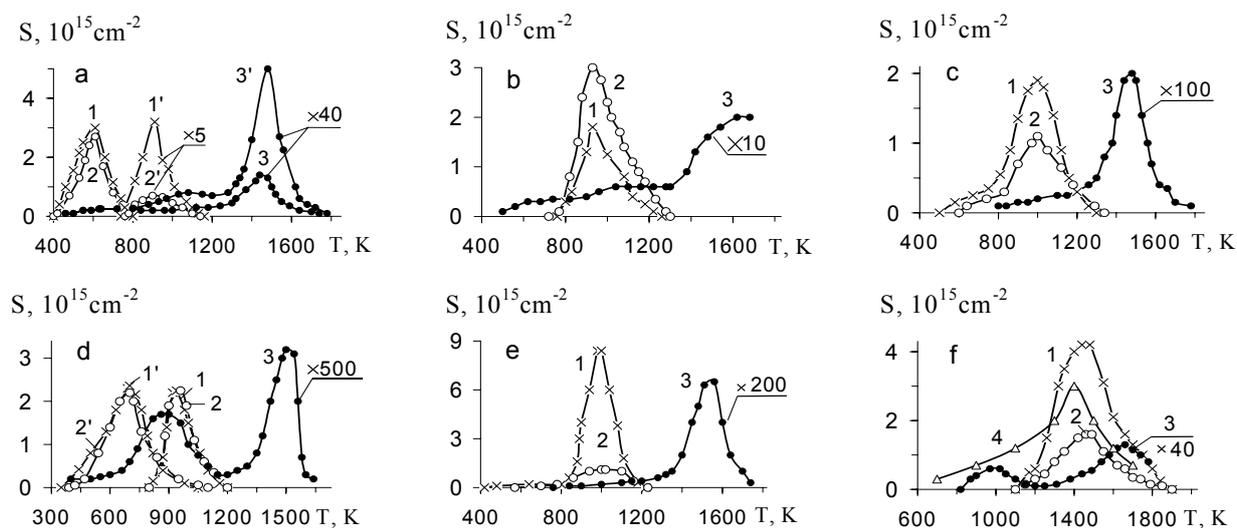


Рис. 7. Спектры термодесорбции молекул D<sub>2</sub> (1, 1'), HD (2, 2'), H<sub>2</sub> (3, 3') и CD<sub>4</sub> (4) из W (а, кривые 1, 2, 3), Zr (а, кривые 1', 2', 3'), Ta (b), Ве (с), сплава ванадия V<sub>75</sub>Cr<sub>25</sub> (d, кривые 1, 2, 3), марганцовистой аустенитной стали Cr12Mn20W (d, кривые 1', 2'), Si (е) и графита МПГ-8 (f) в вакуум: D<sub>2</sub><sup>+</sup>: E = 10, 20, 30 кэВ, F=5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>, T<sub>0</sub> = 290 К; H<sub>2</sub> – из образцов, облученных дейтерием; α = 2 К·с<sup>-1</sup>.

Для углеситалла УСБ–15И, нитрида титана, нитрида бора, полупроводников GaAs и GaP спектры термодесорбции D<sub>2</sub> приведены на рис. 8 кривыми 1 и 1' [29–31].

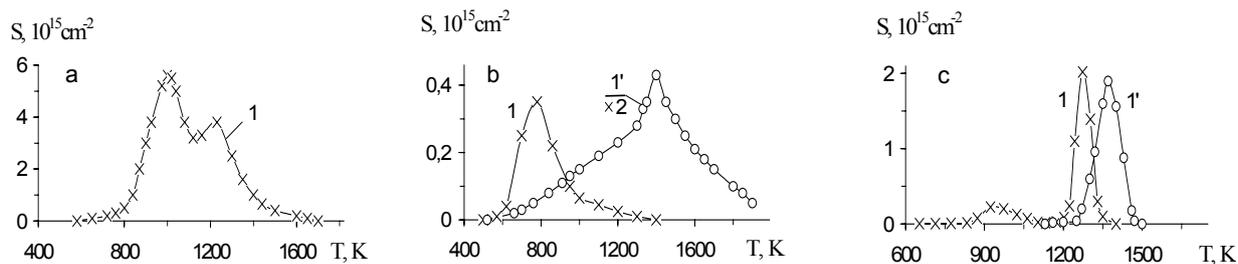


Рис. 8. Спектры термодесорбции молекул D<sub>2</sub> из углеситалла USB-15I (а, кривая 1), нитридов TiN (b, кривая 1) и BN (b, кривая 1'), полупроводников GaAs (с, кривая 1) и GaP (с, кривая 1') в вакуум: D<sub>2</sub><sup>+</sup> (а,b): E = 40 кэВ, F = 2,5·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>, T<sub>0</sub> = 370 К; D<sub>2</sub><sup>+</sup> (с): E = 40 кэВ, F = 5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>, T<sub>0</sub> = 290 К, α = 1 К·с<sup>-1</sup>.

Для пленки Cr (кривая 1) и пленки Nb (кривая 1') зависимости S=f(T) демонстрируются на рис. 9 [21, 22].

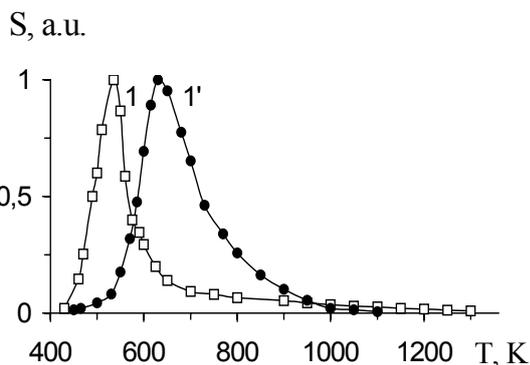


Рис. 9. Спектры термодесорбции дейтерия из эпитаксиальных пленок Cr (001) и Nb (110) в вакууме 1 – Cr (100 нм), 1' – Nb (150 нм): D<sup>+</sup>: F = 3·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>, E, кэВ: 1 – 25, 1' – 40; T<sub>0</sub>=290 К, α = 2 К·с<sup>-1</sup>. из работы [33].

В таблице 4, сформированной по работам [27, 29, 30] и дополненной Si, приведены значения измеренной концентрации десорбируемых молекул C<sub>D<sub>2</sub></sub> и C<sub>HD</sub>, рассчитанной доли дейтерия в смешанных молекулах C<sub>HD</sub> / C<sub>D<sub>2</sub></sub> · 4 и суммарной концентрации дейтерия ΣC<sub>D<sub>2</sub></sub>; значения измеренного коэффициента захвата дейтерия η<sub>D<sub>2</sub></sub> и полного коэффициента захвата η'<sub>D<sub>2</sub></sub> с учетом наличия дейтерия в смешанных молекулах HD, а также значения измеренной концентрации C<sub>H<sub>2</sub></sub> и ΣC<sub>H<sub>2</sub></sub> десорбированного водорода в температурном интервале пиков газовой выделения D<sub>2</sub> и HD и во всем интервале температур нагрева соответственно. Также в таблице приведены значения теплоты растворения водорода E<sub>s</sub> для данных материалов

Таблица 4

Основные параметры накопления дейтерия, имплантированного при T=290 К

Материал	Be	MPG-8	Si	V <sub>75</sub> Cr <sub>25</sub>	Cr12Mn20W	Zr	Ta	W
Параметр								
C <sub>D<sub>2</sub></sub> , 10 <sup>16</sup> см <sup>-2</sup>	1,00	1,50	3,00	0,50	0,50	1,60	0,50	0,30
C <sub>HD</sub> , 10 <sup>16</sup> см <sup>-2</sup>	0,82	0,50	0,60	0,50	0,50	0,51	0,87	0,26
C <sub>CD<sub>4</sub></sub> , 10 <sup>16</sup> см <sup>-2</sup>		1,90						
C <sub>HD</sub> / C <sub>D<sub>2</sub></sub> · 4	0,21	0,08	0,05	0,25	0,25	0,08	0,44	0,22
ΣC <sub>D<sub>2</sub></sub> , 10 <sup>16</sup> см <sup>-2</sup>	1,21	2,38	3,15	0,62	0,62	1,73	0,72	0,37
η <sub>D<sub>2</sub></sub> , ±5%	0,20	0,30	0,60	0,10	0,10	0,32	0,10	0,06
η' <sub>D<sub>2</sub></sub> , ±5%	0,24	0,48	0,63	0,12	0,12	0,35	0,14	0,07
C <sub>H<sub>2</sub></sub> , 10 <sup>16</sup> см <sup>-2</sup>	10	30	5	50		21	7	1,0
ΣC <sub>H<sub>2</sub></sub> , 10 <sup>16</sup> см <sup>-2</sup>	50	40	100	140		130	20	40
E <sub>s</sub> , эВ [33]	~0	<0		-0,3		-0,22	-0,4	+0,2

Выделение дейтерия в виде молекул HD можно объяснить присутствием в образцах адсорбированного и растворенного водорода, который удерживается до высоких температур нагрева. Большинство исследованных в данной работе металлов имеют экзотермическую растворимость водорода и характеризуются отрицательной теплотой растворения E<sub>s</sub>. В силу близких характеристик взаимодействия изотопов водорода с материалами, осуществляется изотопное смешивание имплантированного дейтерия, а также адсорбированного и растворенного водорода, в результате чего термическая десорбция молекул D<sub>2</sub> и HD наблюдается в одинаковом темпера-

турном интервале. Концентрация десорбируемых смешанных молекул HD зависит от относительной концентрации изотопов водорода на поверхности и в приповерхностном слое. Доля смешанных молекул HD была наибольшей в тантале, который имеет самую низкую отрицательную теплоту растворения водорода. В вольфраме, который имеет положительную  $E_s$ , равную +0,2 эВ, и эндотермическую растворимость водорода, также наблюдается выделение дейтерия в виде молекулы HD, по-видимому, связанное с адсорбированным на поверхности водородом.

Проведенные исследования показали, что при используемых условиях имплантации дейтерия наибольший полный коэффициент его захвата  $\eta'_{D_2} = 0,63$  и максимальная концентрация  $\Sigma C_{D_2} = 3,15 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  были получены для кремния, тогда как наименьшее его количество ( $\Sigma C_{D_2} = 0,37 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ,  $\eta'_{D_2} = 0,07$ ) захватывается вольфрамом.

При изучении спектров термической десорбции газов из облученного ионами  $D_2^+$  графита МПГ-8 было обнаружено, что, помимо выхода дейтерия в виде молекул  $D_2$  и HD, что описано выше, также имеет место наличие в больших количествах молекул  $CD_4$ . Спектр термической десорбции молекул  $CD_4$  из графита МПГ-8, имплантированного дейтерием, показан на рис. 7f кривой 4.

Установлено влияние на спектр термической десорбции дейтерия из данного материала в вакуум температуры образца при облучении ионами  $D_2^+$ , дозы облучения и энергии ионов, а также предварительной имплантации в материал гелия. С увеличением температуры мишени в интервале 290–670 К наблюдается уменьшение интенсивности пиков термической десорбции дейтерия с сохранением значений температуры максимума пиков. На рис. 10 показаны спектры термодесорбции дейтерия, (имплантированного при различных температурах мишени), из W (а, кривые 1, 2, 3), Be (а, кривые 1', 2', 3'), Zr (b, кривые 1, 2), Ta (b, кривые 1', 2'), углеситалла УСБ-15И (с, кривые 2, 3, 4), графита МПГ-8 (с, кривые 3', 4'), нитридов TiN (d, кривые 2, 3, 4) и BN (d, кривые 2', 3', 4'), марганцовистой аустенитной стали Cr12Mn20W (е, кривые 1, 2, 3) и сплава ванадия  $V_{75}Cr_{25}$  (е, кривые 1', 3', 5').

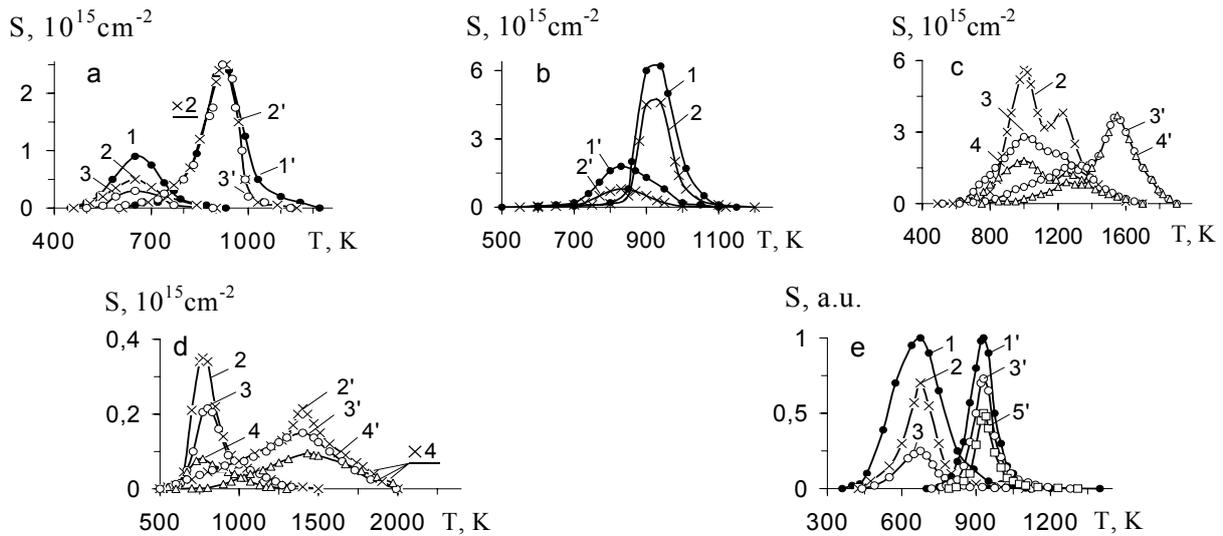


Рис. 10. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в W (а, кривые 1, 2, 3), Be (а, кривые 1', 2', 3'), Zr (b, кривые 1, 2), Ta (b, кривые 1', 2'), углеситалл USB-15И (с, кривые 2, 3, 4), графит МПГ-8 (с, кривые 3', 4'), нитриды TiN (d, кривые 2, 3, 4) и BN (d, кривые 2', 3', 4'), марганцовистую аустенитной сталь Cr12Mn20W (е, кривые 1, 2, 3) и сплав ванадия  $V_{75}Cr_{25}$  (е, кривые 1', 3', 5') при различных температурах,  $T_0$ , К: 1, 1'–290, 2, 2'–370, 3, 3'–470, 4, 4'–570, 5'–670.  $\alpha = 1 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $D_2^+$  (а, b):  $E = 10, 20, 30 \text{ кэВ}$ ,  $F = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ;  $D_2^+$  (с, d):  $E = 40 \text{ кэВ}$ ,  $F = 2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ;  $D_2^+$  (е):  $E = 40 \text{ кэВ}$ ,  $F = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ .

Увеличение дозы облучения в интервале  $5 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  приводит к увеличению интенсивности пика термодесорбции дейтерия и появлению других пиков. В качестве примера на рис. 11 приведены спектры термической десорбции дейтерия из марганцовистой аустенитной стали Cr12Mn20W (а, кривые 1, 2, 3, 4), сплава ванадия  $V_{75}Cr_{25}$  (b, кривые 1, 2, 3, 4) и Be (с, кривые 1, 1'), демонстрирующие рост интенсивности пика термодесорбции  $D_2$  с  $T_m = 700 \text{ К}$  (сталь),  $T_m = 900 \text{ К}$  (сплав) и  $T_m = 950 \text{ К}$  (Be), а также появление в Be низкотемпературного пика термодесорбции  $D_2$  с  $T_m = 600 \text{ К}$  при дозе облучения  $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Этот пик термодесорбции  $D_2$  слабо разрешается в спектре термодесорбции дейтерия из Be, облученного при дозе  $F \leq 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . При сравнении названных спектров термодесорбции дейтерия из перечисленных материалов условия имплантации ионов  $D_2^+$  ( $E$  и  $T_0$ ) были одинаковыми.

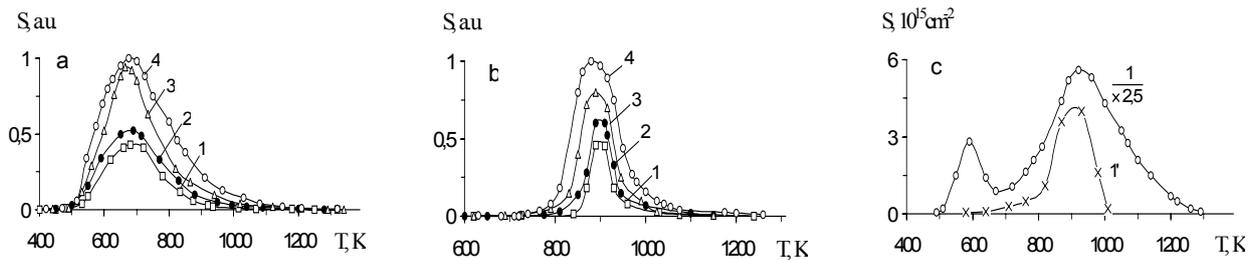


Рис. 11. Спектры термодесорбции дейтерия

для: дейтерия, имплантированного в марганцовистую аустенитную сталь Cr12Mn20W (a), сплава ванадия V<sub>75</sub>Cr<sub>25</sub> (b) и Be (c) при различных дозах облучения ионами D<sub>2</sub><sup>+</sup>: F, 10<sup>17</sup>см<sup>-2</sup>: 1' – 0,5, 1 – 2,5, 2 – 5, 3 – 7,5, 4 – 10; E = 40 кэВ, T<sub>0</sub>, К: a, b – 290, c – 370; α = 1 К·с<sup>-1</sup>.

Изменение энергии имплантированных ионов D<sub>2</sub><sup>+</sup> при сохранении температуры и дозы облучения не влияет на характер спектра термодесорбции дейтерия, что показано на рис. 12 для Be (кривая 1 получена при E = 40 кэВ, а кривая 2 – при E = 10, 20, 30 кэВ). То же замечено и в спектре термической десорбции D<sub>2</sub> из W в вакуум, приведенном на рис. 13, где кривая 1 соответствует E = 40 кэВ, а кривая 2 – E = 10, 20, 30 кэВ ионов D<sub>2</sub><sup>+</sup>. Оба спектра подобны и имеют одинаковую температуру T<sub>m</sub>, равную 650 К. Большая интенсивность пика термодесорбции дейтерия на кривой 1 по сравнению с кривой 2 связана с большей дозой облучения W ионами D<sub>2</sub><sup>+</sup>.

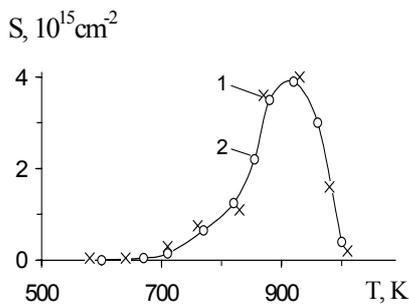


Рис. 12. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в Be  
энергия ионов D<sub>2</sub><sup>+</sup>: E, кэВ: 1 – 40, 2 – 10, 20, 30;  
F = 5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>, T<sub>0</sub> = 370 К, α = 1 К·с<sup>-1</sup>.

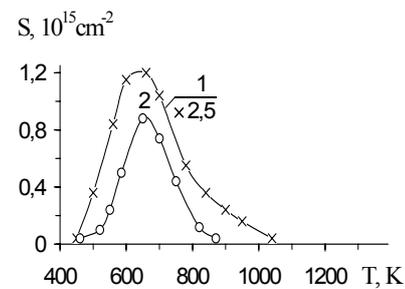


Рис. 13. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в W  
дозы и энергия ионов D<sub>2</sub><sup>+</sup>: F, 10<sup>17</sup>см<sup>-2</sup>: 1 – 2,5, 2 – 0,5;  
E, кэВ: 1 – 40, 2 – 10, 20, 30; T<sub>0</sub> = 290 К, α = 1 К·с<sup>-1</sup>.

Предварительная имплантация гелия (условия облучения описаны в таблице 2) в исследованные материалы не изменяет характер спектра термодесорбции дейтерия, имплантированного последовательно за гелием. Условия облучения ионами D<sub>2</sub><sup>+</sup> также содержатся в таблице 2. Спектры термической десорбции обоих газов из таких материалов как Be, W, Zr, Ta, графит МПГ-8, полупроводники GaAs и GaP состоят из хорошо разделенных пиков термодесорбции дейтерия и гелия (см. зависимости S=f(T) на рис. 14 для Be(a), W(b), Zr(c), Ta(d), графита МПГ-8 (e), GaP(f, кривая 1) и GaAs (f, кривая 1'), полученные при различных температурах T<sub>0</sub> последовательных имплантаций He<sup>+</sup>, D<sub>2</sub><sup>+</sup>).

Пики термодесорбции со значениями температуры в максимуме T<sub>m</sub>, К: 920(Be), 670(W), 900(Zr), 920(Ta), 1450(МПГ-8), 1350(GaP) и 1150(GaAs) описывают термическое выделение дейтерия и присутствуют в спектрах термодесорбции D<sub>2</sub> из перечисленных материалов, облученных только ионами D<sub>2</sub><sup>+</sup> (см. рис. 7 с, кривая 1 (Be), рис. 7 а, кривая 1 (W), рис. 7 а, кривая 1' (Zr), рис. 7 b, кривая 1 (Ta), рис. 7 f, кривая 1 (МПГ-8), рис. 8, кривая 1' (GaP) и рис. 8, кривая 1 (GaAs)). Значения величины T<sub>m</sub> при облучении только ионами D<sub>2</sub><sup>+</sup> и для последовательного облучения He<sup>+</sup>, D<sub>2</sub><sup>+</sup> в пределах ошибки измерения одинаковы. В спектрах термической десорбции обоих газов, имплантированных последовательно, приведенных на рис. 14, пики со значениями величины T<sub>m</sub>, К: 1220 (Be), 1420 и 1620 (W), 1530 (Zr), 1670 (Ta), 1450 (МПГ-8), 850 (GaP) и 600 (GaAs) описывают термическое выделение гелия.

На рис. 15 приведены спектры термодесорбции гелия из Be (a), W (b), Zr (c), Ta (d), графита МПГ-8(e), GaP(f, кривая 1) и GaAs(f, кривая 1') в вакуум для различных значений температуры облучения T<sub>0</sub> образцов только ионами He<sup>+</sup> при таких же значениях энергии и дозы ионов He<sup>+</sup>, что и при последовательном облучении He<sup>+</sup>, D<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Сопоставление рис. 14 и рис. 15 подтверждает пики выделения гелия с указанными выше значениями величины T<sub>m</sub>, имеющими место в спектрах термической десорбции обоих газов при их последовательной ионной

имплантации. Для графита МПГ-8 незначительное выделение гелия в 10 раз меньше, чем дейтерия, поскольку  $\eta_{He} = 0,05$ , а  $\eta_{D_2} = 0,3$  происходит в температурном интервале выделения дейтерия. Для Si, сплава ванадия  $V_{75}Cr_{25}$ , марганцовистой аустенитной стали Cr12Mn20W, нитрида TiN из-за наложения температурных интервалов выделения дейтерия и большого количества гелия исследовать влияние предварительной имплантации He на изменение спектра термодесорбции дейтерия не удается. Коэффициент захвата гелия перечисленными материалами имеет более высокие значения 0,9 (Si), 0,8 (сплав и сталь) и 0,7 (TiN) по сравнению со значениями величины  $\eta_{D_2}$ , равными 0,6 (Si), 0,1 (сплав и сталь) и 0,07 (TiN) для комнатной температуры имплантации обоих газов. Наложение температурных интервалов выделения  $D_2$  и He имеет место и в нитриде бора, для которого коэффициенты захвата гелия и дейтерия соизмеримы и имеют значения  $\eta_{He} = 0,02$ , а  $\eta_{D_2} = 0,06$ . В последнем примере также не удастся исследовать влияние предварительной имплантации гелия на термическое выделение дейтерия.

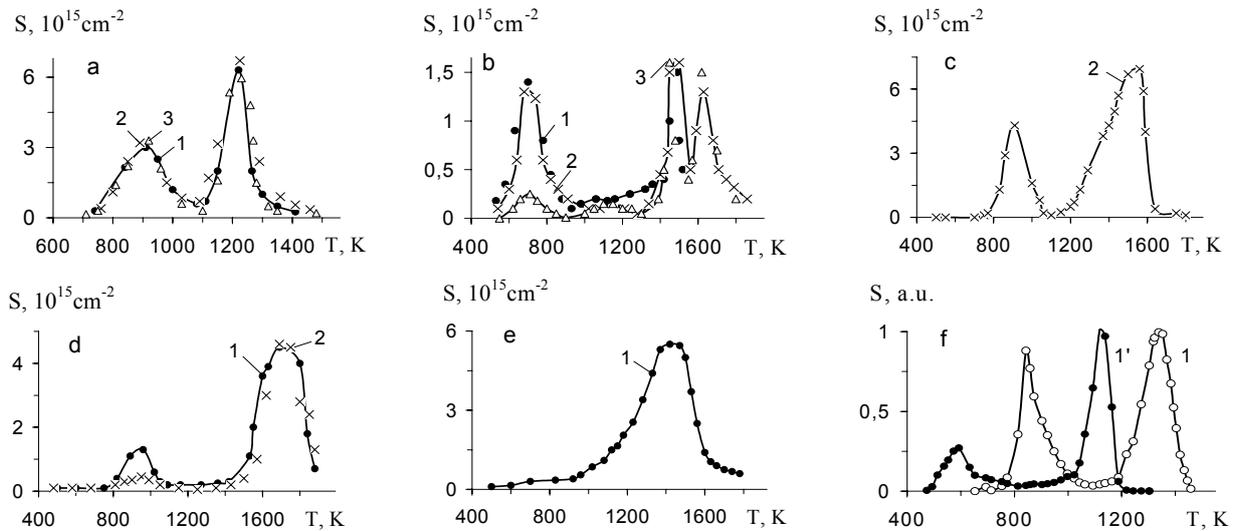


Рис. 14. Влияние предварительной имплантации ионов  $He^+$  на характер спектра термодесорбции дейтерия для дейтерия имплантированного в Be (a), W (b), Zr (c), Ta (d), графит МПГ-8 (e), полупроводники GaP (f, кривая 1) и GaAs (f, кривая 1'):  $T_0$ , К: 1, 1' – 290, 2 – 370, 3 – 470;  $\alpha = 1 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$ ;  $D_2^+$  (a, b, c, d, e):  $E=10, 20, 30 \text{ кэВ}$ ,  $F=5\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ;  $D_2^+$  (f):  $E=40 \text{ кэВ}$ ,  $F=5\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ;  $He^+$  (a, b, c, d, e):  $E=5, 10, 15 \text{ кэВ}$ ,  $F=3\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ;  $He^+$  (f):  $E=40 \text{ кэВ}$ ,  $F=3\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ;  $\alpha = 2 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$  (a, b, c, d, e),  $\alpha = 0,5 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$  (f).

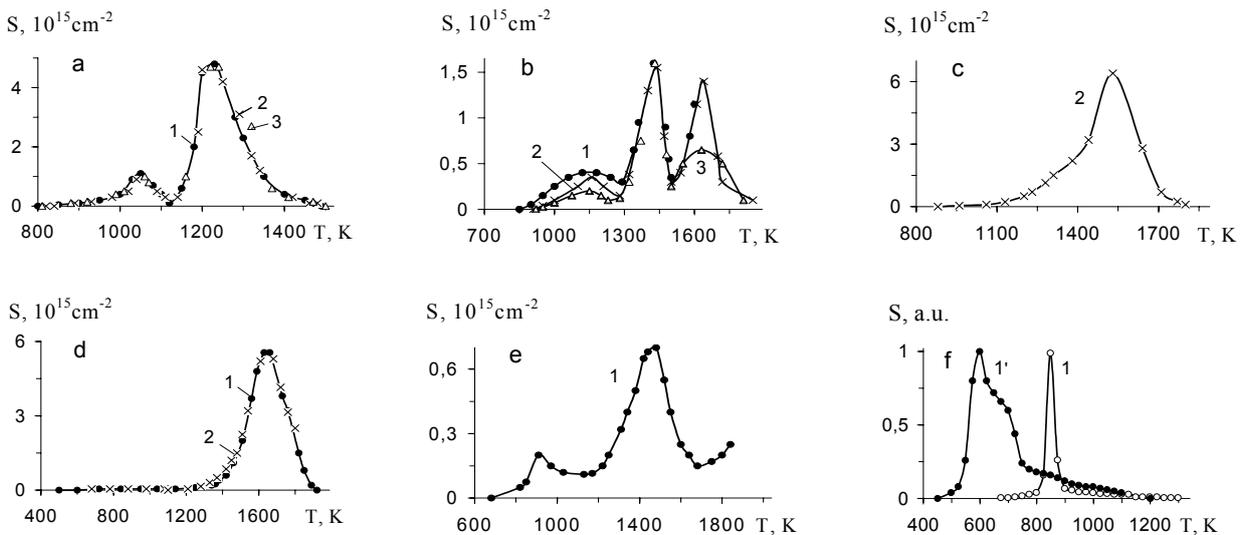


Рис. 15. Спектры термодесорбции гелия для гелия, имплантированного в Be (a), W (b), Zr (c), Ta (d), графит МПГ-8 (e), полупроводники GaP (f, кривая 1) и GaAs (f, кривая 1') при различных температурах:  $T_0$ , К: 1, 1' – 290, 2 – 370, 3 – 470;  $He^+$  (a, b, c, d, e):  $E=5, 10, 15 \text{ кэВ}$ ,  $F=3\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ;  $He^+$  (f):  $E=40 \text{ кэВ}$ ,  $F=3\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ;  $\alpha = 2 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$  (a, b, c, d, e),  $\alpha = 0,5 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$  (f).

Таким образом, можно отметить, что только в Be, W, Zr, Ta, графите МПГ-8, GaP и GaAs спектры термической десорбции имплантированных комбинированно и последовательно He и D<sub>2</sub> (независимо от температуры имплантации) являются суперпозицией спектров термодесорбции He и D<sub>2</sub>, имплантированных по отдельности.

### **Исследование радиационных дефектов, образующихся при ионной имплантации изотопов водорода**

В процессе ионной бомбардировки образцов в них образуются радиационные дефекты разного типа – это собственные дефекты кристаллической решетки материалов и примесные в виде имплантированных частиц облучающего ионного пучка. С целью исследования их природы, взаимодействия и отжига: 1) изучалось восстановление вызванного облучением прироста электросопротивления образцов при их нагреве; 2) контролировалось газовыделение имплантированных частиц из образцов в вакуум по спектрам термической десорбции дейтерия; 3) методом ПЭМ наблюдали дефекты структуры (дислокации, скопления дефектов, границы зерен), а также фазовые превращения. Перечисленные методы были применены к облученным ионами D<sup>+</sup> и H<sup>+</sup> тонким пленкам Cr, Ni, Fe и Nb. Такие объекты были удобны тем, что исследовался один и тот же или идентичный образец. Это позволило получить более детальную информацию о происходящих процессах образования и отжига радиационных дефектов, включая природу дефектов, механизмы их накопления и преобразования в кристаллической решетке, миграцию частиц газа к поверхности образца и последующую десорбцию в вакуум.

При описании полученных результатов отжига пленок Cr, Ni, Fe и Nb, содержащих имплантированный водород (дейтерий), целесообразно, прежде всего, остановиться на исследованиях структурных и фазовых изменений образцов после облучения, а также нагрева в исходном и облученном состоянии. Поскольку целью данных исследований являлось изучение образования и отжига структурных радиационных дефектов в образцах, облученных ионами H<sup>+</sup> и D<sup>+</sup>, сведения об образовании новых фаз в пленках Cr, Ni, Fe и Nb исходных, облученных ионами H<sup>+</sup> или D<sup>+</sup> и отожженных вплоть до температуры 1000 К, приведенные в статье ниже, позволяли выделить для каждого материала температурные интервалы, где фазовые переходы не наблюдаются. Тогда для поставленной цели правомочно использование методов измерения электросопротивления, ТДС и ПЭМ при исследовании устойчивой к фазовым превращениям системы пленка металла–имплантированный газ.

Для исследования структурно-фазовых изменений в пленках Cr, Ni, Fe и Nb после облучения и при нагреве как исходных, так и облученных ионами H<sup>+</sup> или D<sup>+</sup> пленок, последние отжигались на медных сеточках в вакуумной камере, где проводилось облучение, при температурах 700, 800, 900 и 1000 К по 30 мин. Было обнаружено, что вплоть до 1000 К в пленках Cr, Fe и Ni и до 900 К в пленках Nb в облученном и необлученном состояниях не наблюдается фазовых превращений, эпитаксиальная структура пленок также сохраняется. Электронограммы пленок во всех приведенных примерах совпадают с электронограммами соответствующих пленок в исходном состоянии при комнатной температуре. Кроме того, электронно-микроскопические снимки пленок Cr, Fe, Ni и Nb не обнаруживают островков окислов и других фаз на поверхности пленок. При температуре  $T \geq 1300$  К появляются окислы на поверхности пленок Cr, Ni и Fe и объемные окислы в пленках Nb. Из изложенных выше результатов исследований фазовых превращений в пленках следует, что применение перечисленных выше методов изучения образования и отжига радиационных дефектов в образцах правомочно в интервале от комнатной температуры до 900 – 1000 К. Как видно из рис. 9, именно в этом температурном интервале наблюдается полное выделение имплантированного дейтерия из пленок Cr и Nb в вакуум. Из пленок Ni и Fe дейтерий выделяется вблизи комнатной температуры. Следует заметить, что для исследованных массивных металлов W, Zr, Ta, Be и металлических сплавов (марганцовистая аустенитная сталь Cr12Mn20W и сплав ванадия V<sub>75</sub>Cr<sub>25</sub>)  $T_m$  пиков термической десорбции дейтерия из образцов в вакуум меньше 1000 К (рис. 7a,b,c,d).

Электронно-микроскопические исследования пленок Ni, Cr, Fe и Nb, облученных при комнатной температуре ионами H<sup>+</sup> до дозы  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>, обнаруживают образование незначительного количества дислокационных петель внедрения. Последующий нагрев облученных пленок до температуры 600 К приводит к отжигу наблюдаемых структурных нарушений. Не замечено образование пузырьков водорода (дейтерия) с разрешением 0,5 нм в перечисленных выше пленках, утоненных полупроводниках GaAs и GaP и металлических сплавах после облучения ионами этих газов и при нагреве в температурном интервале выделения их в вакуум до температуры  $T = 1000$  К. Исследования изменений морфологии поверхности образцов GaP и GaAs после облучения ионами D<sub>2</sub><sup>+</sup> при комнатной температуре показали незначительное увеличение шероховатости поверхности. Появление рельефа, согласно [34], связано с селективным распылением поверхности соединений типа A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> при ионной бомбардировке, когда ускоренно удаляются атомы элементов V группы, а освободившиеся атомы элементов III группы мигрируют по поверхности и коалесцируют. Аморфизации приповерхностного слоя облученных образцов GaP и GaAs не обнаружено.

Как было замечено ранее, удельное электросопротивление  $\rho$  пленок Ni, Fe, Cr и Nb в результате облучения ионами H<sup>+</sup> и D<sup>+</sup> при комнатной температуре увеличивается. Восстановление величины  $\rho$  наблюдается в пленках Ni и Fe [23] при температуре облучения через некоторый промежуток времени после прекращения бомбардировки, а в пленках Cr и Nb [21, 22] при последующем нагреве. В пленках Ni и Fe, облученных ионами H<sup>+</sup>, через 1 ч отжигается 0,6 и 0,85 (через сутки 0,7 и 0,99) исходного прироста  $\Delta\rho_0$ , а величина относительного прироста электросопротивления  $\Delta\rho/\rho_0$  принимает примерно такое же значение, что и соответствующая величина для пленок, “простреленных” ионами H<sup>+</sup> (D<sup>+</sup>) до такой же дозы облучения и содержащих преимущественно устой-

чивые собственные точечные радиационные дефекты матрицы (рис. 2b, кривые 4 (Fe) и 5 (Ni)). Описанное выше уменьшение  $\Delta\rho_0(t)$  связано с миграцией водорода из объема пленок Ni и Fe вакуум. Опыты по газовыделению, проводимые при нагреве пленок Ni, содержащих имплантированный дейтерий, показали очень низкую концентрацию  $C$  захваченного газа. При дозе облучения  $F=6\cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$  значение  $C$  составляло 0,03 ат.%, а коэффициент захвата дейтерия  $\eta_{D_2} = 0,005$ . Выделение имплантированного дейтерия полностью осуществляется при  $T\leq 400\text{ К}$ . Величина  $\eta_{D_2}$  для пленок Fe близка к нулю. Из анализа описанных результатов измерения коэффициента захвата дейтерия, изучения его газовой выделению и отжига  $\Delta\rho$  со временем выдержки после прекращения облучения следует, что имплантированные изотопы водорода плохо удерживаются в кристаллической решетке пленок Ni и Fe, и большое количество их выделяется в вакуум уже в процессе ионной бомбардировки. Это, по-видимому, связано с высокой диффузионной подвижностью частиц изотопов водорода по междоузлиям решетки этих металлов с малой энергией активации миграции  $E_a$  ( $E_a=0,4\text{ эВ}$  в Ni [25]). Кроме того, возможно протекание радиационно-ускоренной диффузии газа в виде динамических комплексов «собственный междоузельный атом – атом водорода» ( $E_a = 0,2\text{ эВ}$  в Ni [35]). Оставшееся незначительное количество дейтерия по оценкам около 0,03 ат.% в пленках Ni может удерживаться радиационными дефектами вакансионного типа в водород-вакансионных комплексах. Это согласуется с работами [35, 36], в которых показано, что диссоциация таких комплексов в Ni имеет место при  $T\leq 410\text{ К}$ . В данной работе также наблюдали в спектрах термической десорбции выделение оставшегося дейтерия из пленок Ni в вакуум при температурах ниже 400 К. Кроме того, в спектре скоростей восстановления электросопротивления пленок Ni, содержащих имплантированный водород, в интервале температур 290 – 400 К имеется пик отжига радиационных дефектов, по-видимому, связанный с диссоциацией водород-вакансионных комплексов. Более подробно результаты исследований описаны в работе [23]. В связи с малостью величины  $\Delta\rho_0$  исследовать восстановление  $\rho$  пленок Fe при отжиге не представлялось возможным из-за большой ошибки измерений. Облученные ионами  $H^+$  пленки Fe при нагреве исследовались только методами ТДС и ПЭМ, результаты экспериментов были описаны выше.

В пленках Cr и Nb уменьшение вызванного облучением ионами  $H^+$  прироста электросопротивления наблюдается только при постимплантационном нагреве. На рис. 16 кривыми 1 и 2 показано восстановление величины  $\rho$  облученных ионами  $H^+$  пленок Cr и Nb соответственно [21, 22, 24]. Заметное восстановление  $\rho$  наблюдается, начиная с  $T = 310\text{ К}$  (Cr) и  $330\text{ К}$  (Nb).

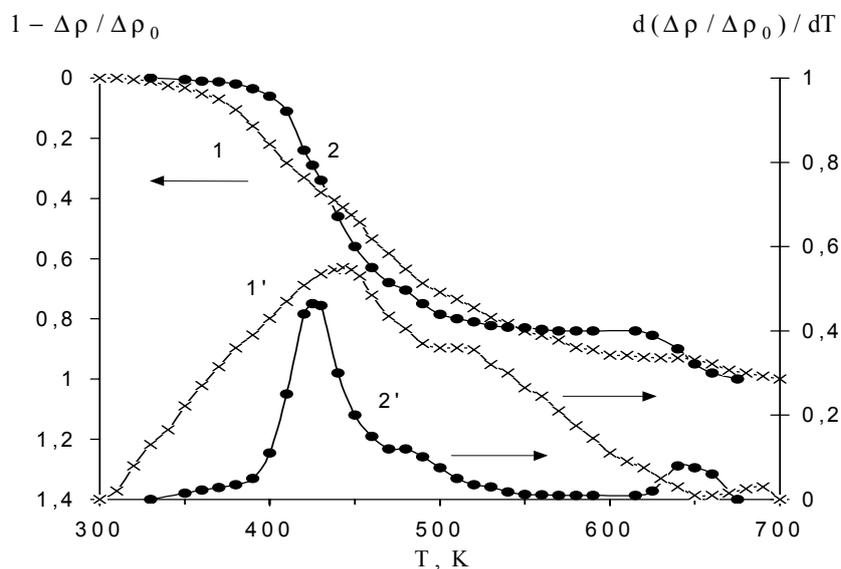


Рис. 16. Восстановление электросопротивления пленок Cr и Nb, облученных ионами  $H^+$

$$1, 2 - \left(1 - \frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0}\right) = f(T), \quad 1', 2' - \left(-\frac{1}{\Delta\rho_0} \cdot \frac{d\Delta\rho}{dT}\right) = f(T);$$

1, 1' – Cr (100 нм),  $H^+$ :  $E=12\text{ кэВ}$ ,  $F=5\cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ ; 2, 2' – Nb (150 нм),  $H^+$ :  $E=20\text{ кэВ}$ ,  $F=5\cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ ;  $\alpha = 0,1\text{ К}\cdot\text{с}^{-1}$ .

При нагреве до 700 К электросопротивление этих пленок восстанавливается полностью. В спектрах скоростей восстановления электросопротивления, приведенных на рис. 16 кривыми 1' (Cr) и 2' (Nb) в виде зависимостей  $d(\Delta\rho / \Delta\rho_0) / dT = f(T)$ , разрешаются пики с температурами в максимумах  $T_m, \text{ К}$ : I – 440 (Cr), 425 (Nb); II – 520 (Cr), 480 (Nb); III – 690 (Cr), 640 (Nb). Согласно [22], в пленке Cr, облученной ионами  $H^+$  “на прострел”, в спектре скоростей восстановления электросопротивления также разрешаются пики с температурами в максимумах  $T_m, \text{ К}$ : I – 440, II – 520, III – 700. Температуры в максимумах перечисленных пиков в пленках Cr и Nb,

содержащих имплантированный водород, близки по значениям. В пленках Cr, облученных  $H^+$  с имплантацией водорода и “на прострел”, величины  $T_m$  совпадают. Аналогичные температуры  $T_m$  пиков в спектрах скоростей восстановления электросопротивления позволяют предположить, что пики обусловлены отжигом одинаковых типов радиационных дефектов. Наличие таких же пиков в пленке Cr, облученной “на прострел” и не содержащей имплантированных частиц водорода, допускает, что такими дефектами могут быть собственные радиационные дефекты матрицы. Пики в спектрах скоростей восстановления электросопротивления пленок Cr и Nb расположены, согласно общей классификации стадий отжига дефектов [37], на III – V стадиях. Сделано предположение, что пик I обусловлен отжигом сдвоенных междоузельных атомов (СМА) металла в гантельной конфигурации за счет дальней миграции их к стокам, что согласуется с работой [38], в которой обсуждаются стадии отжига дефектов в ОЦК-металлах. Пик I хорошо укладывается по температурам в третью стадию отжига дефектов, протекающую, согласно [38], в ниобии в температурном интервале 370 – 500 К и обусловленную отжигом сдвоенных междоузельных атомов Nb в гантельной конфигурации с энергией активации миграции 1,3 эВ. По-видимому, пики II и III связаны с отжигом дефектов вакансионного типа. Это согласуется с работой [39], в которой стадия отжига моновакансий в ниобии имеет максимум при температуре  $T \approx 540$  К. Для пика III по методу двух скоростей нагрева [37] определена энергия активации миграции дефектов, составившая 1,2 эВ и близкая к энергии активации миграции моновакансий в хrome 1,24 – 1,28 эВ [40].

Результаты исследования выделения дейтерия из пленок Cr и Nb в вакуум при нагреве, приведенные выше на рис. 9 кривыми 1 (Cr) и 1' (Nb), показывают, что дейтерий выходит полностью при температурах  $T \leq 900$  К. Значения температуры  $T_m$ , К максимумов пиков термодесорбции, равные 530 (Cr) и 650 (Nb), и температурный интервал термического выделения газа лежат в интервале отжига исследуемых радиационных дефектов (см. рис. 16, кривые 1 и 1' для Cr и 2 и 2' для Nb). По-видимому, выход дейтерия связан с миграцией его атомов к поверхности после диссоциации комплексов радиационный дефект—дейтерий. Наблюдаемое при  $T \leq 800$  К полное восстановление электросопротивления пленок Cr и Nb, содержащих имплантированный водород, объясняется, тем, что, во-первых, отжигаются собственные радиационные дефекты матрицы и, во-вторых, весь имплантированный газ выходит из образцов. Предположение о диссоциации комплексов водород—дефект подтверждается в работе [41], где показана диссоциация комплексов  $H_mV$  ( $m \leq 6$ ) в Mo при температурах выше комнатной.

Видимо, в исследованных пленках Nb и Cr, Ni и Fe при имплантации частицы водорода (дейтерия) захватываются образовавшимися радиационными вакансиями, в результате чего формируются водород (дейтерий) – вакансионные комплексы. При нагреве они диссоциируют. В работах [33, 35] рассмотрена адсорбционная модель взаимодействия водорода с вакансиями, в которой по известным термодинамическим величинам теплоты адсорбции и растворения рассчитаны энергии связи и диссоциации водород-вакансионных комплексов  $H_mV_n$  ( $m \leq 6$ ,  $n \leq 4$ ) для ряда металлов (V, Nb, Ta,  $\alpha$ -Fe, Mo, W, Ni, Pd, Cu, Al, Au), а также указаны температуры диссоциации комплексов типа HV. Из сопоставления с работами [33, 35] видно (см. Таблицу 3), что значения температуры  $T_m$  максимумов пиков в спектрах термодесорбции дейтерия из пленок Cr, Ni и Nb в вакуум выше значений температуры диссоциации комплексов HV (DV), а полученные значения энергии активации термодесорбции  $E_d$  дейтерия больше значений энергии диссоциации комплексов HV. На основании этого предполагается, что в исследованных пленках формируются комплексы  $H_mV_n$  ( $D_mV_n$ ), где  $m, n > 1$ .

Для исследованных массивных металлов Be, Zr, Ta и W были рассчитаны значения энергии активации термодесорбции  $E_d$  дейтерия из образцов в вакуум по [42–44], которые оказались равными 1,55 и 2,4 эВ (Be), 1,6 эВ (W), 2,2 эВ (Ta) и 2,4 эВ (Zr). Для углеродосодержащих материалов (графит МПГ-8 и углеситалл УСБ-15И)  $E_d$  дейтерия составляли 3,88 эВ (МПГ-8) и 2,59 и 3,10 эВ (УСБ-15И). Значения  $E_d$  дейтерия, десорбированного из исследованных полупроводников группы  $A^{III}B^V$ , рассчитанные при нагреве образцов с двумя скоростями, равнялись 0,5 эВ (GaAs) и 1,8 эВ (GaP). Перечисленные значения величин  $E_d$  сведены в последней колонке Таблицы 3. По-видимому, в W, Ta, Zr и Be, где  $E_d \leq E_{sd}$  ( $E_{sd}$  – энергия активации самодиффузии), термическая десорбция  $D_2$  обусловлена миграцией дейтерия к поверхности по вакансиям дейтерий-вакансионных комплексов типа DV. Значения величины  $E_{sd}$  для перечисленных металлов составляли по [45] 2,35 эВ (Be), 3,21 эВ (Zr), 4,78 эВ (Ta) и 5,24 эВ (W), по [46, 47] 1,6–1,7 эВ (Be), 2,83 эВ (Zr), 4,1–4,8 эВ (Ta) и 6,0–6,6 эВ (W).

Значения энергии активации термодесорбции дейтерия из полупроводников GaAs и GaP также меньше значений энергии активации самодиффузии  $E_{sd}$  элементов P, As и Ga в фосфиде галлия и арсениде галлия. Согласно [48], в GaAs,  $E_{sd}$  равны 5,60±0,32 эВ (Ga) и 10,2±1,2 эВ (As), а температура  $T_{sd}$ , при которой протекает процесс самодиффузии, находится в интервале 1400–1520 К (Ga) и 1470–1520 К (As). В GaP, по оценкам [48],  $E_{sd} \approx 4$  эВ (Ga) и  $E_{sd} \approx 6$  эВ (P). Поскольку, как и в рассмотренных выше металлах W, Ta, Zr и Be,  $E_d < E_{sd}$ , а  $T_m$  близко к значениям  $T_{sd}$ , для GaAs и GaP также можно предположить, что при термическом выделении дейтерий мигрирует к поверхности с участием вакансий.

## ВЫВОДЫ

Проведены исследования процессов образования и отжига радиационных дефектов в ряде конструкционных материалов, облученных ионами изотопов водорода средних энергий. Показано, что когда концентрация имплантированных частиц бомбардирующего пучка в приповерхностном слое не превышает 0,2 ат.% и темпе-

ратура мишени  $T_0 = (0,2 - 0,4) T_{пл}$  (где  $T_{пл}$  – температура плавления), в кристаллической решетке образцов могут образовываться радиационные дефекты различного типа: сдвоенные СМА в гантельной конфигурации; дефекты вакансионного происхождения; водород (дейтерий) – вакансионные комплексы. При последующем пострадиационном нагреве комплексы диссоциируют с высвобождением частиц газа, которые затем мигрируют по объему образцов к поверхности и десорбируются в вакуум. Дефекты вакансионного типа, по-видимому, отжигаются при рекомбинации на дислокациях и дислокационных петлях внедрения, тогда как сдвоенные СМА в гантельной конфигурации мигрируют к дальним стокам – границам зерен.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Behrisch R. Plasma material interaction in fusion reactor // *Izv. Ross. Akad. Nauk, Ser. Fiz.* – 2004. – Т. 68. – No. 3. – S. 427 – 433.
2. Lee H.T., Haasz A.A., Davis J.W., Macaulay-Newcombe R.G. Hydrogen and helium trapping in tungsten under single and sequential irradiations // *J. Nucl. Mater.* – 2007. – Vol. 360, Issue 2. – P. 196 – 207.
3. Gausey Rion A. Hydrogen isotope retention and recycling in fusion reactor plasma – facing components // *J.Nucl. Mater.* – 2002. – Vol.300. – P. 91 – 117.
4. Sakoi Yu., Miyamoto M., Ono K, Sakamoto M. Helium irradiation effects on deuterium retention in tungsten // *J. Nucl. Mater.* – 2013. – Vol. 442, Issue 1–3. – P. S715 – S718.
5. Alimov V.Kh., Ertl K., Roth J. Deuterium retention and lattice damage in tungsten irradiated with D ions // *J. Nucl. Mater.* – 2001. – Vol. 290–293. – P. 389 – 393.
6. Ogorodnikova O.V., Roth J., Mayer M. Deuterium retention in tungsten in dependence of the surface conditions // *J. Nucl. Mater.* – 2003. – Vol. 313 – 316. – P. 469 – 471.
7. Wang W., Roth J., Lindig S., Wu C.H. Blister formation of tungsten due to ion bombardment // *J. Nucl. Mater.* – 2001. – Vol. 299. – P. 124 – 131.
8. Hu W., Luo F., Shen Zh., et al. Hydrogen bubble formation and evolution in tungsten under different hydrogen irradiation conditions // *Fusion Engineering and Design.* – 2015. – Vol. 90. – P. 23 – 28.
9. Mateus R., Franco N., Alves E. Retention behavior of deuterium and helium in beryllium under single  $D^+$  and dual  $He^+/D^+$  exposure // *Fusion Engineering and Design.* – 2015. – Vol. 98 – 99. – P. 1362 – 1366.
10. Atsumi H., Tanabe T., Shikama T. Trapping state of hydrogen isotopes in carbon and graphite investigated by thermal desorption spectrometry // *Fusion Science and Technology.* – 2015. – Vol. 67. – P. 245 – 249.
11. Ruzhitsky V.V., Rybalko V.F., Mozgin V.V. Termodesorbicija dejterija iz berilija, grafita i uglesitalla, obluchennyh ionami  $D_2^+$  s energije 20 keV // *Vopr. Atom. Nauki Tekhn.* – Ser. Fiz. Mater. Povrezhd. Radiat. Mater.– 1987. – Vyp. 1(2). – S. 11 – 14.
12. Pleshivtsev N.V., Volkov G.I., Virgil'ev Yu. S., et al. Fiziko-himicheskie, mehanicheskie i vakuumnye svojstva uglesitalla i erozija ego poverhnosti pri bombardirovke ionami vodoroda i gelija // *Fiz. Him. Obrab. Mater.* – 1981. – No.6. – S. 30 – 39.
13. Barabanov V.N., Virgil'ev Yu.S. Radiacionnaja prochnost' konstrukcionnogo grafita. – Moscow: Atomizdat. – 1976. – 79 s.
14. Volodin A.A., Masul' I.V., Saksagansky G.L., et al. Issledovanie erozii poverhnosti uglerodosoderzhashhikh materialov i pokrytij pod dejstviem ionnoj bombardirovki // *Vopr. Atom. Nauki Tekhniki.* – Ser. Fiz. Radiac. Povrezhdenij i Radiat. Materialoved. – 1983. – Vyp.–5(28). – S. 41 – 49.
15. Svojstva konstrukcionnyh materialov na osnove grafita (Spravochnik) / Pod red. V.P. Sosodov. – Moscow: Metallurgiya. – 1975. – 334 s.
16. Kunchenko V.V., Kudryavtseva E.E., Soprykin L.I., et al. Vlijanie bombardirovki sgustkami vodorodnoj i gelievoj plazmy na strukturnoe sostojanie pokrytij na osnove nitrida titana // *Vopr. Atom. Nauki i Tekhniki.* – Ser. Fiz. Radiac. Povrezhdenij i Radiat. Materialoved. – 1987. – Vyp. 1(2). – S. 65 – 72.
17. Buzhinsky O.I., Lopatin V.V., Kabyshev A.V., et al. O vozmozhnosti primenenija nitrida bora v elementah termojadernyh reaktorov. // *Vopr. Atom. Nauki Tekhniki.* – Ser. Termojadernyi Sintez. – 1988. Vyp. 1. – S. 63 – 66.
18. Burenkov A.F., Komarov F.F., Kumakhov M.A., et al. Tablicy parametrov prostranstvennogo raspredelenija ionno-implantirovannyh primesej. – Minsk: Belorussky Gosudarstvenny Universitet. – 1980. – 352 s.
19. Abel G., Ross G., Terreault B., et al. Ranges 5 – 25 keV  $He^+$  ions in Nb, Cu, Al and Be // *Nucl. Instrum. And Methods.* 1980. – Vol.170. – No.1–3. – P.171 – 175.
20. Smirnov B.M. Atomnye stolknovenija i jelementarnye processy v plazme. – Moscow: Atomizdat. – 1968. – 302 s.
21. Tishchenko L.P., Peregon T.I., Koval' A.G. Issledovanie radiacionnyh defektov, obrazujushhijhsja v plenkah niobija pri obluchenii ionami  $He^+$  i  $H^+$  // *Poverkhnost'.* – 1985. – No. 3. – S. 119 – 122.
22. Tishchenko L.P., Peregon T.I., Koval' A.G., Galuckih G.I. Izuchenie radiacionnyh defektov v plenkah hroma, obluchennyh ionami  $He^+$  i  $H^+$  // *Poverkhnost'.* – 1986. – No. 11. – S. 115 – 118.
23. T.I. Peregon, L.P. Tishchenko, A.G. Koval', Martynov I.S. Posledovatel'naja implantacija ionov gelija i vodoroda v plenki nikelja // *Poverkhnost'.* – 1990. – No. 9. – S. 114 – 119.
24. Peregon T.I., Tishchenko L.P., Koval' A.G. Issledovanie implantacii ionov vodoroda, gelija, azota i kisloroda v plenki nikelja i hroma // *Trudy Tret'ego Mezhdunarodnogo Simposiuma "Vakuumnye Technologii i Oborudovanie".* – 1999 – Kharkov. – Ukraine. – S. 86 – 89.
25. Alefeld G., Felkl I. Vodorod v metallah. - T. 1. - Moscow: Mir. - 1981. – 475 s.
26. Chen C.G., Birnbaum H.K., Johnson A.B. The study of the mobility of interstitial helium atoms in niobium by the resistance measurement method // *J. Nucl. Mater.* – 1979. - Vol. 79, No. 1. – P.128 - 134.
27. Tishchenko L.P., Schabunja A.V., Peregon T.I. Issledovanie zahvata i termicheskogo gazovydelenija gelija i izotopov vodoroda iz konstrukcionnyh materialov // *Izv. Ross. Akad. Nauk, Ser. Fiz.* 1994. – Т. 58. – No. 3. – S. 158-161.
28. Peregon T.I., Tishchenko L.P., Schabunja A.V., Koval' A.G. Termicheskoe gazovydelenie ionno-implantirovannyh gelija i dejterija iz berilija // *Izv. Ross. Akad. Nauk, Ser. Fiz.* – 1995. – Т. 59. – No. 10. - S 160-164.
29. Peregon T.I., Tishchenko L.P., Schabunja A.V. Investigation of Capture and Thermodesorption of Deuterium and Helium from

- Beryllium and Carbon-containing Materials // Surf. Investig. – 1997. – Vol. 13. – P. 53-59.
30. Tishchenko L.P., Peregon T.I., Koval' A.G. Deuterium and helium thermal desorption from surface layers of some metals // *Funct. Mater.* – 2001. – Vol. 8. - No.2. - P. 318-324.
  31. Tishchenko L.P., Peregon T.I., Koval' A.G., Bobkov V.V. at. al. Issledovanie termicheskoj desorbicii dejterija i gelija iz rjada soedinenij  $A^{III}B^V$  // *Poverkhnost'*. - 2004. – No. 12. – S. 85-89.
  32. Pisarev A.A., Tsyplakov V.N. Gazovydelenie dejterija v vide molekul  $D_2$  i HD posle vnedrenija ionov  $D_2^+$  v palladij i niobij // *Atomnaya Energiya.* – 1991. - T. 70. - Vol. 2 – S. 94-96.
  33. Gorodetsky A.E., Zakharov A.P., Sharapov V.M. Vzaimodejstvie vodoroda s vakansionnymi defektami v metallah // *Zh. Fiz. Khim.* – 1980. – T. 54. – No.11. – S. 28742881.
  34. Begrambekov L.B., Buzhinsky O.I., Lopatin V.V. et. al. Pristenochnye processy v termojadernyh ustanovkah. – Moscow: Energoatomizdat. - 1991. – 72 s.
  35. Zakharov A.P. Vzaimodejstvie vodoroda s radiacionnymi defektami v metallah. - Phil. Dr. Thesis (Phys.-Math.). - Moscow: Insnitut Fiz. Khim. AN USSR. - 1980. - 48 s.
  36. Myers S.M., Nordlander P., Norskov J.K., Besenbacher F. Theoretical examination of the trapping of ion-implanted hydrogen in metals // *Phys. Rev., B: Condens Matter.* – 1986. – Vol. 33. – No. 2. – P. 854 –863.
  37. Damask A.C. and Dienes G.J. Point defects in metals. - Gordon and Breach Science Publishers. New York–London, 1963. – 292 p.
  38. Ibragimov Sh.Sh. Radiacionnye narushenja v metallah i splavah // *Radiacionnye defekty v metallicheskih kristallah / Pod red. Sh.Sh. Ibragimov.* - Alma-Ata: Nauka Kaz. SSR. – 1978. – S. 3-30.
  39. Schaefer H.E., Valenta P., Saile B., Maier K. Positron annihilation in electron irradiated refractory metals // *Proc. 5<sup>th</sup> Inter. Conf. Positron Annihilation.* Zake Yamanaka, Sendai. 1979. – P. 747–750.
  40. Orlov A.N., Trushin Yu.V. Energii tochechnyh defektov v metallah. - Moscow: Energoatomizdat. - 1983. – 81 s.
  41. Alimov V.Kh., Gorodetsky A.E., Zakharov A.P. Posledovatel'noe i odnovremennoe obluchenie Mo i Ni ionami geliya i izotopov vodoroda // *Zh. Tekhn. Fiz.* – 1982. – T. 52. – No. 1. – S. 82 - 86.
  42. Zaluzhny A.G., Sokursky Yu.N., Tebus V.N. Gelij v reaktornyh materialah. - Moscow: Energoatomizdat. - 1988. – 244 s.
  43. Shkuro S.I., Konobeev Yu.V., Moseev L.I. Termodesorbciya geliya iz stalej 09H16N15M3B i 1H13M2BFR, obluchennyh bystryimi nejtronami // *Vopr. Atom. Nauki Tekhniki.* - Ser. Fiz. Radiac. Povrezhdenij i Radiat. Materialoved. – 1987. – Vyp.-1(2). - S. 15 -20.
  44. Yamavaki M., Yamaguchi K. Vzaimodejstvie energeticheskikh ionov vodoroda s materialami, obrashhennymi k plazme v ITER // *Izv. Ross. Akad. Nauk, Ser. Fiz.* – 1994. – T. 58. – No. 3. – S. 143-150.
  45. Bokshtein B.S., Bokshtein S.Z., Zhukhovitsky A.A. Termodinamika i kinetika diffuzii v tverdyh telah. – Moscow: Metallurgiya. – 1974. – 880 s.
  46. Komarov F.F. Ionnaja implantacija v metally. - Moscow: Metallurgiya. – 1990. – 216 s.
  47. Anan'in V.M., Gladkov V.P., Zotov V.S., Skotov D.M. Diffuzionnye processy v berillii. – Moscow: Energoatomizdat. – 1981. - 76 s.
  48. Baransky P.I., Klochkov V.P., Potykevich I.V. Poluprovodnikovaja elektronika. Spravochnik. - Kiev: Naukova dumka. – 1975. – 704 s.

PACS: 29.25.Dz

## THERMAL AND EPITHERMAL NEUTRON GENERATION FOR NUCLEAR MEDICINE USING ELECTRON LINEAR ACCELERATOR

V.I. Kasilov, S.P. Gokov, A.N. Dovbnya, S.A. Kalenik, **K.S. Kokhnyuk**, S.S. Kochetov,  
A.A. Khomich, O.A. Shopen

*NSC "Kharkov Institute of Physics and Technology"  
1, Akademicheskaya st., Kharkov, Ukraine, 61108  
E-mail: kasilovvi@kipt.kharkov.ua*

Received March 30, 2016, revised October 18, 2016

In this paper, to obtain streams of thermal and epithermal neutrons are used delayed neutrons emitted from the target with a fissile material. The target preliminarily activated with help of electron beam from linear accelerator with an energy of 20 MeV and a power of 9 Watts. At the same time to obtain a stream of thermal as well as epithermal neutron density  $6 \cdot 10^{-5} \text{ n / (cm}^2 \text{ s)}$  The results of experiment are presented where half-decay curves have been measured of emitting delayed neutrons radioactive nuclei produced in the fission process. It has been shown that the activated target, which contains the fissile material, presents a compact small size source of delayed neutrons. It can be delivered to the formator where thermal and epithermal neutrons are formed during a certain time period with help of the moderator, absorber and collimator. Then this target is moved to the activator being replaced with another target. Thus, pulsed neutron flux is produced. The duration of neutron pulse corresponds to the presence time of the activated target in the formator, and time interval between pulses is determined by the delivery time of the target from the activator to the formator. Given that the yield of neutrons from the target is directly proportional to the power of the beam of accelerated electrons, shows that the beam power of 1.5 - 3 kW, the flux density of thermal and epithermal neutrons can reach the values of (2-3)  $10^9 \text{ n / (cm}^2 \text{ s)}$ . Such a neutron beam can be used in nuclear medicine, in particular, in neutron capture therapy of oncologic diseases.

**KEY WORDS:** nuclear medicine, delayed neutrons, thermal neutrons, linear accelerator, moderator, neutron source.

### ГЕНЕРАЦІЯ ТЕПЛОВИХ І ЕПІТЕПЛОВИХ НЕЙТРОНІВ НА ЛІНЕЙНОМУ УСКОРИТЕЛІ ЕЛЕКТРОНІВ ДЛЯ ЯДЕРНОЇ МЕДИЦИНИ

В.І. Касілов, С.П. Гоков, А.Н. Довбня, С.А. Каленик, **К.С. Кохнюк**, С.С. Кочетов, А.А. Хомич, О.А. Шопен

*ІНЦ "Харківський фізико-технічний інститут"  
ул. Академічна 1, м. Харків, Україна, 61108*

В данной работе, для получения потоков тепловых и эпитепловых нейтронов используются запаздывающие нейтроны, вылетающие из мишени, содержащей делящийся материал. Мишень предварительно активировалась пучком электронов линейного ускорителя с энергией 20 МэВ и мощностью 9 Вт. При этом получен поток тепловых и эпитепловых нейтронов плотностью  $6 \cdot 10^{-5} \text{ н/(см}^2 \cdot \text{с)}$  Приводятся результаты эксперимента, в котором измерены кривые полураспада радиоактивных ядер, образовавшихся в процессе деления и испускающих запаздывающие нейтроны. Показано, что активированная мишень, содержащая делящийся материал является компактным малогабаритным источником запаздывающих нейтронов. Она может быть доставлена в формиратель, где с помощью замедлителя, поглотителя и коллиматора происходит формирование нейтронов тепловых или эпитепловых энергий в течение определенного промежутка времени, после чего данная мишень отправляется в активатор, а на ее место приходит другая мишень. Таким образом, образуется импульсный поток нейтронов. Длительность импульса которого соответствует времени нахождения активированной мишени в формирателе, а расстояние между импульсами определяется временем транспортировки активированной мишени из активатора в формиратель. Учитывая, что выход нейтронов из мишени прямо пропорционален мощности пучка ускоренных электронов, показано что при мощности пучка 1,5 – 3 кВт, плотность потока тепловых и эпитепловых нейтронов может достигать значений (2-3)  $10^9 \text{ н/(см}^2 \cdot \text{с)}$ . Такой пучок нейтронов может быть использован в ядерной медицине, в частности, в нейтронозахватной терапии при лечении онкологических заболеваний.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** ядерная медицина, запаздывающие нейтроны, тепловые нейтроны, линейный ускоритель электронов, замедлитель, источник нейтронов

### ГЕНЕРАЦІЯ ТЕПЛОВИХ ТА ЕПІТЕПЛОВИХ НЕЙТРОНІВ НА ЛІНІЙНОМУ ПРИСКОРЮВАЧІ ЕЛЕКТРОНІВ ДЛЯ ЯДЕРНОЇ МЕДИЦИНИ

В.І. Касілов, С.П. Гоков, А.М. Довбня, С.О. Каленик, **К.С. Кохнюк**, С.С. Кочетов, О.О. Хомич, О.О. Шопен

*ІНЦ "Харківський фізико-технічний інститут"  
вул. Академічна 1, м. Харків, Україна, 61108*

У даній роботі, для отримання потоків теплових і епитеплових нейтронів використовувались запізнені нейтрони, які вилітали з мішені, що містила подільний матеріал. Мішень попередньо активувалася пучком електронів лінійного прискорювача з енергією 20 МеВ і потужністю 9 Вт. При цьому був отриманий потік теплових і епитеплових нейтронів щільністю  $6 \cdot 10^{-5} \text{ н / (см}^2 \text{ с)}$  Наводяться результати експерименту, в якому виміряні криві напіврозпаду радіоактивних ядер, що утворилися в процесі поділу випускають запізнені нейтрони. Показано, що активована мішень, що містить подільний матеріал є компактною малогабаритною джерелом запізнених нейтронів. Вона може бути доставлена в формувач, де за допомогою сповільнювача, поглиначача і колімаатора відбувається формування нейтронів теплових або епитеплових енергій протягом певного проміжку часу, після чого ця мішень відправляється в активатор, а на її місце приходять інша мішень. Таким чином, утворюється імпульсний потік нейтронів. Тривалість імпульсу цього потоку відповідає часу знаходження активованої мішені в

формувачу, а відстань між імпульсами визначається часом транспортування активованої мішені з активатора в формувач. З огляду на те, що вихід нейтронів з мішені прямо пропорційний потужності пучка прискорених електронів, показано, що при потужності пучка 1,5 - 3 кВт, щільність потоку теплових і епітеплових нейтронів може досягати значень (2-3)  $10^9$  н / (см<sup>2</sup> с). Такий пучок нейтронів може бути використаний в ядерній медицині, зокрема, в нейтронозахватній терапії при лікуванні онкологічних захворювань.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** ядра медицина, запізнілі нейтрони, теплові нейтрони, лінійний прискорювач електронів, сповільнювач, джерело нейтронів.

В последнее время, в ядерной медицине используются пучки нейтронов для нейтронозахватной терапии (НЗТ) [1], которая является одним из наиболее перспективных направлений в решении проблемы избирательного поражения злокачественных новообразований. Для этого необходимо иметь пучки тепловых или эпитепловых нейтронов с плотностью потока (2-3)  $10^9$  н/(см<sup>2</sup> с), а также лекарственные соединения дающие возможность селективной доставки с их помощью в опухоль элементов с высоким сечением захвата тепловых или эпитепловых нейтронов, таких как <sup>10</sup>B и <sup>157</sup>Gd. При взаимодействии тепловых и эпитепловых нейтронов с этими элементами возникает вторичное излучение. Именно это излучение поражает опухолевые клетки.

Идея использования нейтронов в НЗТ, основанная на фундаментальном различии между нормальными и раковыми клетками, была предложена еще в 1936 г. Лочером Д.Л. [2]. Известно, что раковые клетки имеют повышенную скорость роста и деления. Поэтому лекарственные соединения, представляющие собой клеточные «строительные блоки» поглощаются преимущественно раковыми клетками. Применение таких лекарственных соединений открывает возможность селективной доставки с их помощью в опухоль элементов с высоким сечением захвата тепловых или эпитепловых нейтронов, таких как <sup>10</sup>B и <sup>157</sup>Gd.

Внедрение НЗТ для лечения злокачественных опухолей происходило по довольно сложному пути. В 1941г. было впервые показано, что определенное химическое соединение позволяет получить более высокую концентрацию <sup>10</sup>B в клетке раковой опухоли по сравнению со здоровыми клетками. С 1952 по 1962 г. в Брукхейвенской национальной лаборатории и Массачусетском технологическом институте (США) курс лечения с помощью НЗТ на медицинском реакторе прошли 44 пациента [3]. Однако эксперименты не дали ожидаемых положительных результатов и были приостановлены. Причина, как выяснилось впоследствии, заключалась в низкой концентрации бора в раковых клетках.

Эксперименты по НЗТ онкологических заболеваний интенсивно начали проводиться в Японии с 1967 г. В основном для этого использовалась БНЗТ (бор нейтронозахватная терапия) на реакторе НТР (технологический институт Мусаши). Позже аналогичные исследования были продолжены на более современных реакторах KURRI (университет Киото) и JRR4 (агентство атомной энергии) [4-7].

С 1994г. на реакторах в Брукхейвене и Массачусетсе возобновились эксперименты по лечению пациентов с опухолями головного мозга.

В 1997 г. клинические испытания начались в Голландии, в 1999 г. - в Финляндии. К исследовательским работам по этой тематике подключились в Аргентине, Италии, Швеции и в других странах. При этом, практически, онкологические центры перешли к использованию в БНЗТ реакторов, способных производить тепловые и эпитепловые нейтроны. На сегодняшний день лучшей установкой считается реактор MITR (Массачусетс) [8]. Он генерирует на выходе канала М-011 плотность потока тепловых нейтронов ( $5,9 \cdot 10^9$  н/(см<sup>2</sup> с.)), при дозе быстрых нейтронов и фотонов < 20 и ( $188 \pm 10$ ) мГр/мин соответственно.

В настоящее время в мире функционируют 14 исследовательских центров по НЗТ [9], которые используют чаще всего пучки нейтронов от реакторов. Реактор TAPIRO [10], номинальная мощность которого 5 кВт, с регулируемым размером пучка. В Китае планируют создавать реакторы мощностью на 300 кВт, с двумя терапевтическими пучками нейтронов – тепловых и промежуточных. В России разработан эскизный проект 10 кВт реакторной установки «Марс», предназначенной для лечения онкологических опухолей. Малые габариты и масса < 70 т позволяет устанавливать реактор на территории клиники.

В последнее время наблюдается возрастающий интерес к созданию малогабаритных, относительно недорогих ускорителей, способных непосредственно в онкологических центрах генерировать нейтроны для нейтронной и нейтронозахватной терапии. Среди наиболее перспективных проектов в [11] отмечается: продвижение проекта (Сан-Мартин, Аргентина); сооружение ускорителя в Линьяро (Италия); начало двух проектов в Японии (Осака, Университет Киото); запуск ускорителя в Новосибирске. В Обнинске (Россия) на каскадном ускорителе КГ-2.5 планируется генерация нейтронов с энергией 0,7 МэВ, что приемлемо для проведения НЗТ опухолей головного мозга. Введен в эксплуатацию циклотрон НМ-30 с плотностью потока эпитепловых нейтронов  $1,2 \cdot 10^9$  н/(см<sup>2</sup> с.) (институт реакторных испытаний Киото, Япония). Это в два раза больше, чем на реакторе KURRI, на котором проведено 275 клинических испытаний.

К сожалению, в Украине до настоящего времени таких работ не проводилось в связи с отсутствием физических установок, генерирующих пучки нейтронов для НЗТ. В настоящее время в Харькове в ННЦ ХФТИ заканчивается сооружение нейтронного источника на подкритической сборке управляемой пучком линейного ускорителя электронов. На нем предусмотрено создание каналов тепловых и эпитепловых нейтронов для НЗТ на ряду с каналами для проведения экспериментов по физике [12].

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ПУТИ ЕЕ РЕШЕНИЯ

В настоящее время в мире для НЗТ используются источники нейтронов на базе ядерных реакторов, обладающие плотностью потока в активной зоне  $10^{14}$ - $10^{15}$  нейтронов /  $\text{см}^2 \text{с}$ . К сожалению, эти установки не могут быть использованы непосредственно в клиниках из-за их больших габаритов, а кроме того место проведения лучевой терапии на каналах тепловых или эпитепловых нейтронов не может быть расположено на расстоянии более 5м от активной зоны реактора. Известно, что угловое распределение нейтронов в активной зоне реактора изотропно, поэтому плотность потока нейтронов, выходящих из активной зоны, будет уменьшаться пропорционально квадрату расстояния и не будет достигать необходимых значений для НЗТ.

Опыт практической работы показал, что реакторная физическая установка должна иметь не только терапевтические пучки с различными спектральными и геометрическими характеристиками, но и пучки диагностические, исследовательские и аналитические [8]. Поэтому усилия специалистов направлены на снижение мощности, массы и габаритов источников нейтронов с возможностью их размещения непосредственно в онкологических центрах и получение с их помощью интенсивных потоков нейтронов широкого энергетического диапазона.

Один из способов решения этих проблем заключается, возможно, в использовании ускорителей заряженных частиц для генерации нейтронов, в том числе, и линейных ускорителей электронов с мощностью пучка до 20 кВт. На их основе возможно было бы создать компактный источник нейтронов. Такие ускорители электронов в Украине в настоящее время используются для фундаментальных и прикладных ядерных исследований в ННЦ ХФТИ в городе Харькове.

В настоящей работе, рассматривается возможность получения тепловых или эпитепловых нейтронов для нейтронозахватной терапии при использовании запаздывающих нейтронов, испускаемых из предварительно активированных электронным пучком мишеней из делящихся материалов. Предварительные результаты исследований в этом направлении представлены в [13].

Суть этого метода заключается в следующем. При взаимодействии пучка электронов с мишенью из делящегося материала, в нем генерируется излучение  $\gamma$ -квантов и нейтронов, вызывающее процесс деления тяжелых ядер. В результате деления ядер, образовавшиеся осколки испускают запаздывающие нейтроны. После активации мишень транспортируется в устройство формирователь, где запаздывающие нейтроны, испускаемые из нее, с помощью замедлителя замедляются до тепловых или эпитепловых энергий. С помощью отражателей, поглотителей и коллиматоров замедленные нейтроны формируются в пучок с параметрами необходимыми для использования при облучении объекта (раковой опухоли).

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ:** разработка нового метода генерации нейтронов и создание компактного, малогабаритного нейтронного источника на основе запаздывающих нейтронов.

### СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Эксперимент проводился на ускорителе ЛУЭ-300 (ННЦ ХФТИ) на канале вывода пучка электронов с энергией до 30 МэВ. Схема эксперимента и экспериментального оборудования представлена на рис.1.

Пучок электронов из линейного ускорителя с энергией 20 МэВ выводился на активатор, в котором находилась мишень из делящегося материала. Мишень размещалась в объеме, заполненном водой. Вода использовалась в качестве охлаждающей жидкости и замедлителя нейтронов. В данном эксперименте использовалась мишень  $^{238}\text{U}$  с 2% обогащением  $^{235}\text{U}$ . Мониторинг пучка электронов осуществлялся с помощью ламели, установленной за мишенью.

При бомбардировке мишени электронным пучком в ней генерируются  $\gamma$ -кванты и фотонейтроны, которые стимулируют реакцию деления ядер с образованием осколков.

Как известно, процесс деления начинается с образования составного ядра, которое через  $10^{-14}$  с делится на два осколка. Часть энергии деления переходит в энергию возбуждения осколков деления, которые ведут себя как любые возбужденные ядра – либо переходят в основные состояния, излучая  $\gamma$ -кванты, либо испускают нуклоны и превращаются в новые ядра, которые могут оказаться в возбужденном состоянии и их поведение будет аналогично поведению ядер образовавшихся при делении исходного ядра. Чаще всего, при вылете из ядра испускаемым нуклоном является нейтрон, а для осколков деления ядра это еще более вероятно, так как они перегружены нейтронами, что приводит к понижению энергии связи последних. Энергия возбуждения осколков деления, примерно, равна 20 МэВ, что намного больше энергии связи нейтронов в осколках поэтому происходит испускание одного или двух нейтронов каждым из осколков спустя  $10^{-17}$  -  $10^{-14}$  секунды с момента образования. В результате, практически сразу, после деления составного ядра осколки деления испускают два или три нейтрона, которые принято называть мгновенными.

В результате  $\beta^-$ -распадов могут образовываться ядра в возбужденных состояниях, которые переходят в основные состояния путем излучения  $\gamma$ -квантов либо, крайне редко, превращаются в другие ядра, путем испускания нейтронов. Такие нейтроны называются запаздывающими при делении  $^{235}\text{U}$  тепловыми нейтронами. образовавшиеся ядра - предшественники запаздывающих нейтронов распределены по шести группам с разными относительными вкладами и периодами полураспада.

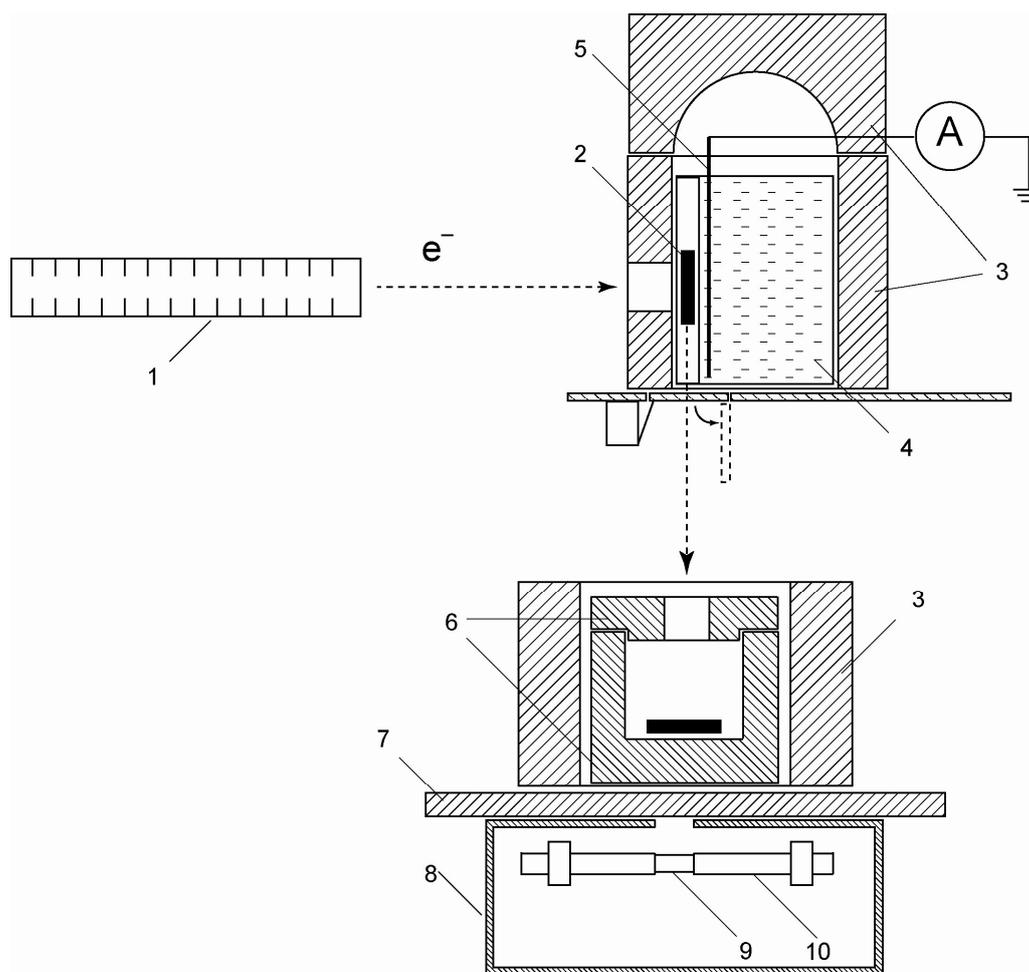


Рис. 1. Схема эксперимента и экспериментального оборудования

1-линейный ускоритель электронов; 2- мишень из делящегося материала; 3- графитовый отражатель; 4- сосуд с охлаждающей жидкостью- замедлителем нейтронов; 5- монитор пучка электронов; 6- полиэтиленовый замедлитель нейтронов; 7- свинцовый фильтр; 8- радиационная защита счетчика нейтронов; 9- счетчик нейтронов СНМ-11; 10- кадмиевый поглотитель

Групповые параметры запаздывающих нейтронов в случае деления  $^{235}\text{U}$  тепловыми нейтронами представлены в таблице 1 [14].

Таблица 1.

Группы запаздывающих нейтронов

Группа	Относительный вклад $a_i \pm \Delta a_i$	Период полураспада, $T_i \pm \Delta T_i$
1	$0,038 \pm 0,001$	$53,95 \pm 0,028$
2	$0,211 \pm 0,004$	$22,34 \pm 0,13$
3	$0,197 \pm 0,004$	$6,40 \pm 0,08$
4	$0,396 \pm 0,005$	$2,26 \pm 0,03$
5	$0,132 \pm 0,004$	$0,494 \pm 0,017$
6	$0,026 \pm 0,001$	$0,179 \pm 0,006$

Как видно из таблицы 1 периоды полураспада по группам меняются от сотен миллисекунд до 54 секунд.

В работе [15] нами было определено среднее время жизни, равное 10 сек для радиоактивных ядер, испускающих запаздывающие нейтроны.

Что же касается относительных вкладов, из таблицы 1 видно, что основной вклад в испускание запаздывающих нейтронов вносят 2,3,4 и 5 группы, что существенно при выборе времени измерения числа запаздывающих нейтронов излучаемых активированной мишенью.

Средняя энергия запаздывающих нейтронов деления для  $^{235}\text{U}$  составляет 0,45 МэВ, которые необходимо замедлять до тепловых или эпитепловых энергий. Чтобы получить наибольший выход замедленных нейтронов из формирователя нами экспериментально подбирались оптимальная толщина замедлителя и она составила 4 см.

Как видно из схемы эксперимента, представленной на рис.1, сосуд с водой установлен в графитовом цилиндре, который служит в качестве отражателя замедленных нейтронов. Замедленные до тепловых энергий нейтроны с помощью отражателя направляются на мишень  $^{238}\text{U}$  с 2% обогащением  $^{235}\text{U}$ , что приводит к возбуждению реакции деления  $^{235}\text{U}$  с сечением 680 барн, при этом образуются осколки деления, испускающие запаздывающие нейтроны. Заметим,  $^{238}\text{U}$  в образовании запаздывающих нейтронов играет не основную роль, поскольку он не делится тепловыми нейтронами, а делится только быстрыми с энергией выше 1 МэВ с поперечным сечением около 1 барн, а также  $\gamma$ -квантами с сечением реакции порядка 1 мбарн. Поэтому его вклад в образование запаздывающих нейтронов существенно меньше по сравнению с  $^{235}\text{U}$ .

В нашем эксперименте активация мишени пучком электронов производилась в течение 3 минут. После истечения времени активации пучок отключался, а мишень автоматически сбрасывалась в приемник блока формирования тепловых и эпитепловых нейтронов.

Приемник блока формирования тепловых и эпитепловых нейтронов был изготовлен из полиэтилена в виде стакана с крышкой толщиной 4 см, который является замедлителем.

Полиэтиленовый стакан, изображенный на рис.1, был окружен со всех сторон графитовым отражателем с целью увеличения потока замедленных нейтронов при выводе из формирователя на облучаемый объект. В канале детектирования регистрация нейтронов осуществлялась с помощью счетчика нейтронов СНМ-11. Между счетчиком нейтронов и замедлителем устанавливался свинцовый фильтр, предназначенный для уменьшения сопровождающего  $\gamma$ -фона. Толщина фильтра подбиралась экспериментально и в нашем случае составила 2 см. В результате этого поток  $\gamma$ -квантов (сопровождающий фон) уменьшился в 15 раз, а поток замедленных нейтронов уменьшился всего на 40%.

После прохождения свинцового фильтра, поглотителя, формирующего спектральный состав замедленных нейтронов и коллиматора пучок может быть направлен на облучаемый объект. При достижении плотности потока нейтронов  $(2-3) \cdot 10^9$  н/(см<sup>2</sup>·с) в качестве облучаемого объекта может быть раковая опухоль.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящем эксперименте замедленные нейтроны регистрировались с помощью канала детектирования, который состоял из счетчика медленных нейтронов СНМ-11 и предусилителя-формирователя. Сформированные импульсы нейтронов подавались на пересчетное устройство на базе ПЭВМ, где производилась их запись в массив данных. Перед началом измерений была произведена калибровка канала детектирования для данной геометрии эксперимента с помощью Pu-Be стандартного источника с интенсивностью  $1,15 \cdot 10^5$  нейтронов/с, и определена эффективность регистрации, которая составила  $1,15 \cdot 10^{-3}$ . После этого измерялась серия распадных кривых радиоактивных ядер, испускающих запаздывающие нейтроны, которые проходили через замедлитель. Для того, чтобы отделить замедленные нейтроны от быстрых, после замедлителя устанавливались поглотители из бора или кадмия. Измерения каждой распадной кривой производилось за время равное 180 с. Заметим, что в настоящем эксперименте во время детектирования регистрировалось число отсчетов от нейтронов, прошедших через счетчик СНМ-11. Поэтому, чтобы перейти к реальному числу нейтронов прошедших через счетчик СНМ-11 нужно число отсчетов, записанное в массив данных разделить на эффективность регистрации  $1,15 \cdot 10^{-3}$ .

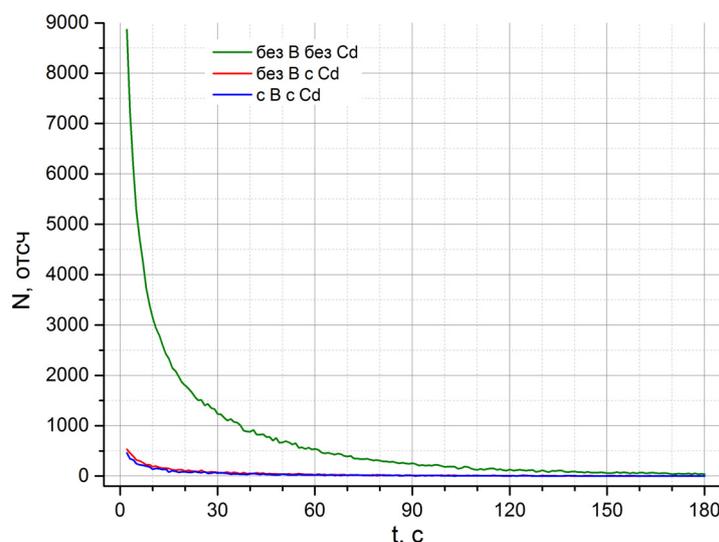


Рис. 2. Распадные кривые радиоактивных ядер, испускающих запаздывающие нейтроны, замедленные в полиэтиленовом замедлителе

Результаты измерений распадных кривых представлены на рис.2

Верхняя кривая относится к измерению числа отсчетов от нейтронов при отсутствии поглотителя из кадмия и бора на пути пучка нейтронов от замедлителя к счетчику. Нижняя кривая относится к измерению числа отсчетов от нейтронов, когда поглотитель из кадмия и бора установлен между замедлителем и счетчиком.

Как видно из Рис.2 количество зарегистрированных отсчетов от нейтронов под кривыми очень сильно отличается. Это означает, что когда установлен поглотитель между замедлителем и счетчиком, происходит поглощение кадмием тепловых нейтронов с энергией меньше 0,5 эВ, и бором эпитепловых с энергиями от 0,5 до 10кэВ.

Таким образом на нижних кривых представлено число зарегистрированных нейтронов с энергией выше 10 кэВ.

Вычитая число отсчетов от быстрых нейтронов на нижней кривой от суммарного числа отсчетов от быстрых и замедленных нейтронов на верхней кривой, получим число отсчетов от замедленных нейтронов. Результаты вычитания представлены на рис.3.

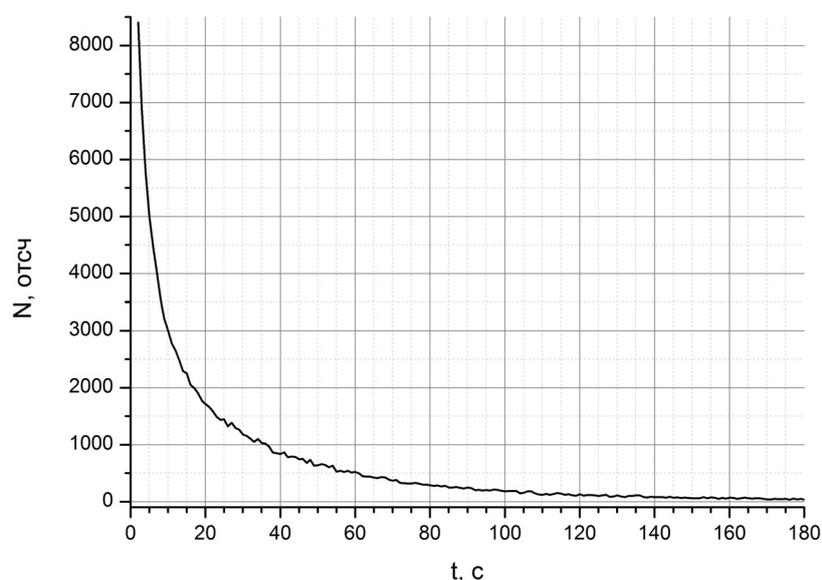


Рис. 3. Распадная кривая радиоактивных ядер, испускающих запаздывающие нейтроны, замедленные до энергий в диапазоне от 0,5эВ до10кэВ.

После обработки распадной кривой, представленной на рис.3 была получена зависимость от времени излучения средней плотности потока замедленных нейтронов, падающих на предполагаемый объект из активированной мишени, находящейся в устройстве-формирователе. Результаты обработки данных представлены в виде гистограммы на Рис. 4. Для построения гистограммы на Рис.4, время измерения кривой периода полураспада 179 с (одна секунда из 180 с пошла на транспортировку образца из активной зоны в блок-формирователь) разбивалось на 20 интервалов. Первые 19 по 9 с, последний – 8 с.

Для математической обработки распадных кривых использовалась следующая процедура: Для этого возьмем серию распадных кривых, и пусть  $\sum_i N_i^k$  – сумма событий под кривой распада с номером k. Тогда средняя

плотность потока нейтронов в рассматриваемом интервале времени составит  $P_k = \sum_i N_i^k / tS\eta$ , где t – длительность интервала, S – 3,6 см<sup>2</sup> – эффективная площадь детектора, η – эффективность регистрации.

Из рис.4 видно, что плотность потока замедленных нейтронов экспоненциально спадает в зависимости от времени излучения активированным образцом запаздывающих нейтронов в устройстве-формирователе. Так, например, при времени излучения замедленных нейтронов из активированного образца в течение 10 секунд, плотность потока замедленных нейтронов в 4 раза выше по сравнению со средней плотностью потока замедленных нейтронов при времени излучения образца равном 180 секунд. Предположим, что мы имеем систему, показанную схематически на Рис.5, в которой используются две мишени – одна расположена в активаторе и активируется электронным пучком, другая активированная мишень находится в блоке – формирователе и в это время излучает запаздывающие нейтроны в течение определенного промежутка времени. После окончания времени нахождения мишени в формирователе, излучающей запаздывающие нейтроны и активации мишени в активаторе они меняются местами с помощью пневмопочты (рис. 5). Такая процедура может повторяться столько раз сколько необходимо для набора терапевтической дозы на облучаемом объекте. При этом активированная мишень является компактным источником запаздывающих нейтронов, который может быть перемещен

в формирователь на расстояние 20 – 50 м за время порядка 1 -2 с. и размещаться в непосредственной близости от облучаемого объекта.

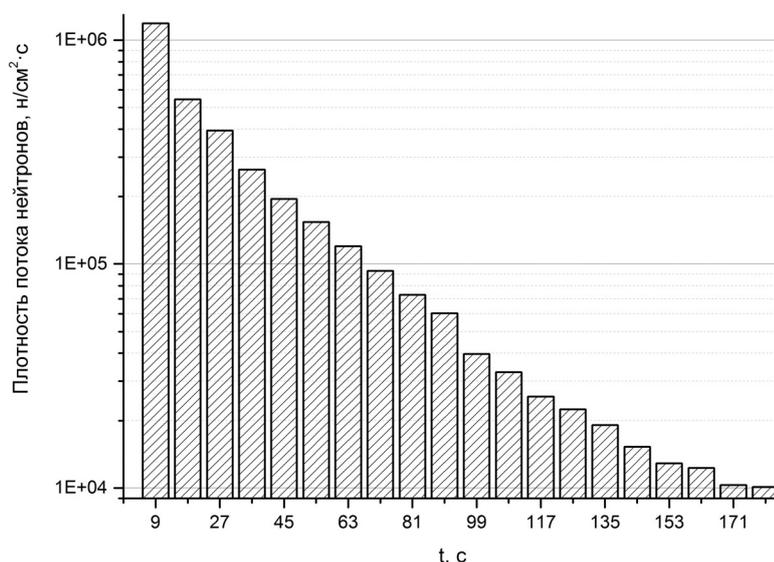


Рис. 4. Плотность потока замедленных нейтронов в зависимости от времени излучения запаздывающих нейтронов в устройстве-формирователе (в логарифмическом масштабе)

Таким образом, описанная процедура может быть использована при создании, так называемого, импульсного источника тепловых или эпитепловых нейтронов. После прохождения нейтронов через фильтры поглотители и коллиматор мы получаем пучок с необходимыми параметрами для проведения бор нейтрон захватной терапии. Терапевтическая доза будет определяться количеством импульсов тепловых или эпитепловых нейтронов.

В наших измерениях на мишень выводился пучок электронов с энергией 20МэВ и средним током 0,45мкА что соответствует мощности пучка электронов  $9 \times 10^{-3}$  кВт. При такой мощности пучка электронов и данной геометрии измерения зарегистрированы нейтроны с плотностью потока  $6 \times 10^5$  н/(см<sup>2</sup> с) с энергией замедленных нейтронов в интервале от 0,5эВ до 10кэВ. При этом доля нейтронов с энергией выше 10кэВ, которые считаются потоком тепловых нейтронов плотностью  $(2-3) \cdot 10^9$  н/(см<sup>2</sup> с.), причем примесь быстрых нейтронов не должна превышать 1 %. Однако, в наших измерениях для заданной геометрии 5,5% фона составляют нейтроны с энергией в интервале от 10кэВ до 0,5МэВ. Заданная геометрия измерений считается радиальной, поскольку источник нейтронов находится в прямой видимости детектора. Для уменьшения этого фона, необходимо использовать касательную геометрию расположения активированной мишени в формирователе, относительно замедлителя через который проходят запаздывающие нейтроны в устройстве-формирователе, подобно тому, как это сделано в работе [4] на исследовательском реакторе IRT MIFI. В этом случае источник нейтронов не находится в прямой видимости детектора. После замедления запаздывающих нейтронов, пучок нейтронов с энергией в интервале от 0,5эВ до 10кэВ транспортируется через формирующий коллиматор на облучаемый объект.

Полученная в нашей работе плотность потока эпитепловых нейтронов от пучка электронов с энергией 20МэВ и средним током 0,45мкА в  $5 \times 10^3$  раз меньше необходимой для использования в НЗТ. Однако известно, что плотность потока нейтронов прямо пропорциональна мощности пучка электронов, взаимодействующего с мишенью. Для того, чтобы получить необходимую плотность потока эпитепловых нейтронов, нужно увеличить мощность пучка электронов, выведенных из линейного ускорителя в  $5 \times 10^3$  раз, т.е. мощность в пучке электронов, используемых в нашем эксперименте  $9 \times 10^{-3}$  кВт необходимо умножить на  $5 \times 10^3$  и тогда получим 45кВт, необходимые для генерации нужной плотности потока эпитепловых нейтронов при использовании мишени <sup>238</sup>U с 2% обогащением <sup>235</sup>U. Однако, используя мишени <sup>238</sup>U с более высоким 15-20% обогащением <sup>235</sup>U мы сможем увеличить плотность потока эпитепловых нейтронов в 7.5-10 раз за счет увеличения концентрации <sup>235</sup>U в мишени. Уменьшая время пребывания мишени, излучающей запаздывающие нейтроны в устройстве-формирователе от 180с до 10-20с. мы сможем увеличить плотность потока эпитепловых нейтронов в 2-3 раза за счет экспоненциального роста плотности потока эпитепловых нейтронов в зависимости от времени излучения активированного образца. Таким образом, можно достичь увеличения плотности потока эпитепловых нейтронов в 15-30 раз. А это означает, что мощность в пучке электронов, выведенного из линейного ускорителя, можно уменьшить до 1,5- 3кВт и такие пучки можно реализовать на линейных ускорителях ННЦ ХФТИ.

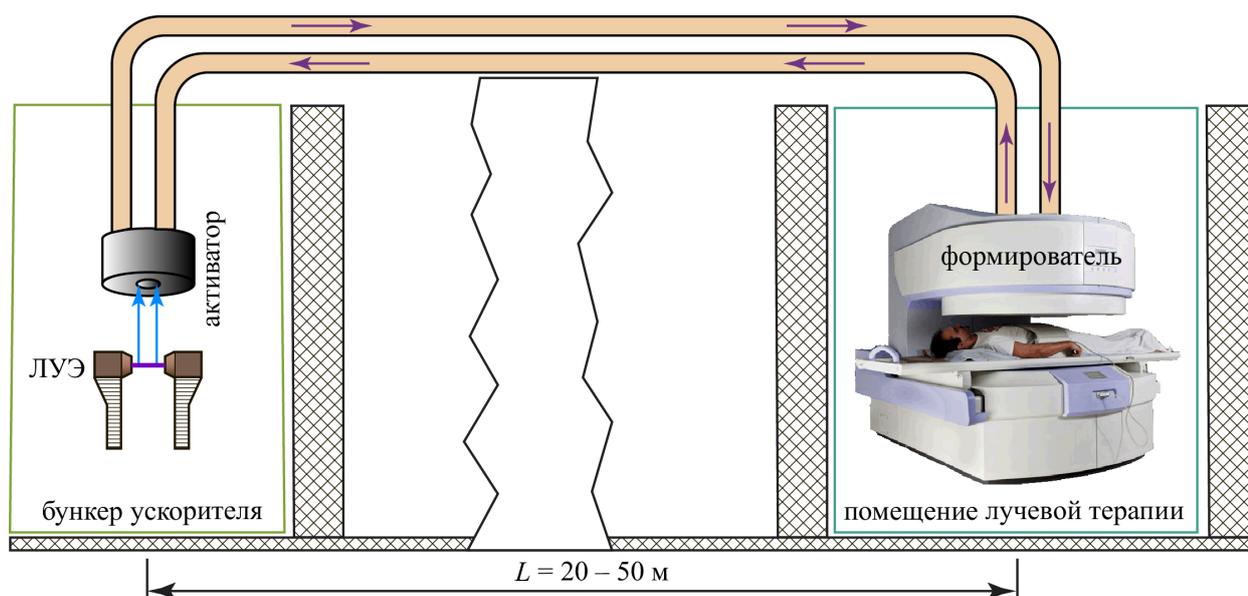


Рис. 5. Принципиальная схема пневмопочты

### ВЫВОДЫ

Предложен новый метод генерации тепловых или эпитепловых нейтронов, основанный на использовании запаздывающих нейтронов деления, образующихся при активации мишени из делящегося материала электронным пучком.

Проведенные экспериментальные исследования этого метода на ускорителе ЛУЭ-300 на канале вывода пучка ускоренных электронов на энергию до 30 МэВ показали, что после активации мишени из делящегося материала пучком ускоренных электронов она становится компактным источником нейтронов, который можно транспортировать за короткое время порядка 1-2 с. на расстояние 20 - 50 м в формирователь замедленных нейтронов. При этом формирователь замедленных нейтронов находится в непосредственной близости от облучаемого объекта.

Показано также, что применение данного метода для генерации тепловых и эпитепловых нейтронов дает возможность создавать компактные источники нейтронов на базе линейных ускорителей электронов. Создание таких источников открывает возможности располагать их непосредственно на территории клиник, и проводить сеансы облучения онкологических больных, а на существующих действующих ускорителях создавать кабинеты лучевой терапии.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dovbnja A.N., Kuplennikov Je.L., Kandybej S.S., Krasil'nikov V.V. Nejtromy protiv raka [Neutrons against cancer] / JeChAJa. Fizika jelementarnyh chastic i atomnogo jadra. – 2014. – Т.45. – No. 5-6. – P.1751 – 1786. (In Russian)
2. Locher G.L. Biological Effects and Therapeutic Possibilities of Neutrons // Am. J. Roentgenology. Vol.36. P. 1-13.
3. Rolf F. et.al. Boron Neutron Therapy of Cancer. Current Status and Future Prospects // Clin. Cancer Res. 2005. Vol.11(11). P. 3987-4002.
4. Zaycev K.N. Portnov A.A. i dr./ Nejtronozahvatnaya terapiya teplovymi nejtronami na IRT MIFI [BNCT thermal neutrons at the IRT MEPhI] /Atomnaya ehnergiya, t.91, vyp. 4, oktyabr' 2001. (In Russian)
5. Hatanaka H., Nakagava Y. Clinical Results of Long-Surviving Brain Tumor Patients Who Underwent Boron Neutron Therapy // Intern. J. Rad. Oncol. Biol. Phys. – 1994. - Vol. 28. – P.1061-1066.
6. Mishima Y. Selective Thermal Neutron Capture Therapy of Cancer Cells Using Their Specific Metabolic Activities Melanomas Prototype // Cancer Neutron-Capture Therapy. N.Y.: Plenum Press, 1996. P. 1-26.
7. Gueulette J. et al. Specification of Radiation Quality in Fast Neutron Therapy; Microdosimetric and Radiobiological Approach in Fast Neutrons and High-LET Particles in Cancer Therapy / Eds.: R. Engenhardt-Cabillic and Wambersice. I(st Ed. Berlin; Ytidelberg; Spinger-Verlag, 1998. – Vol. 150. – P. 31-53.
8. Harling O.K. et. Al. The MIT User Center for Neutron Capture Therapy Research // Rad. Res. - 2005. – Vol. 164. – P. 221-229.
9. Reley K.J. et. Al. The International Dosimetry Exchange for BNCT: A Basis for Poling and Collectively Analyzing Clinical Results // 12 Congress BNCT, Japan, 2006.],
10. Borisov G.I. Teoreticheskie i jeksperimental'nye fizicheskie metody nejtronnoj terapii [Theoretical and experimental physical methods of neutron therapy] // JeChAJa. – 2011. – Vol. 42. – No. 5. P. 1371-1479. (In Russian)
11. Taskaev S.Ju. Uskoritel'naja koncepcija nejtronozahvatnoj terapii.1. Uskoriteli (obzor). Preprint IJaF 2011-15. Novosibirsk, 2011. p.19.
12. Ajzackij N.I., Bore B.V., Vodin A.N., Demchenko P.A., Zelinskij A.Ju., Karnauhov I.M. i dr. // Istochnik nejtronov NNC HFTI

- [Neutron Source KIPT] // VANT. – 2012. – No.3(79). – P.3-9. (In Russian)
13. Kasilov V.I., Gokov S.P., Dovbnja A.N. i dr. «O vozmozhnosti ispol'zovaniya zapazdyvajushhih nejtronov deleniya v formirovanii puchkov dlja jadernoj mediciny» [On the possibility of using delayed neutron fission in forming beams for nuclear medicine] / Tezisy XXIII mezhdunarodnogo seminara po uskoriteljam zarjzhennyh chastic. 08-14 sentjabrja 2013 g. Alushta, Krym. (In Russian)
  14. Piksajkin V.M., Kazakov L.E., Korolev G.G., Isaev S.G., Roshchenko V.A., Tarasko M.Z. Otnositel'nyj vyhod i period ot del'nyh grupp zapazdyvayushchih nejtronov pri delenii  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  ehpiteplovymi nejtronami [The relative yield and between individual groups of delayed neutrons in the fission of  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  by epithermal neutron] // Atomnaya ehnergiya. – 2000. – Vol.92. – No.2 – P.135-143. (In Russian)
  15. Homich A.A., Kasilov V.I., Kirichenko V.V. i dr. Model' vyhoda zapazdyvayushchih nejtronov deleniya v ehksperimente na impul'snom linejnom uskoritele elektronov [Model of delayed fission neutrons in experiments on pulsed electron linear accelerator] // Visnyk Harkivs'kogo universitetu. – 2006. – No. 732. – P.87-95. (In Russian)

PACS: 11.10Q, 11.30N, 11.90, 03.50. Kk, 03.65.Pm, 11.10. Jj,

## ELIMINATION OF SINGULARITIES IN CAUSAL GREEN FUNCTIONS FOR GENERALIZED KLEIN-GORDON AND DIRAC EQUATIONS ON LIGHT CONE

**Yu.V. Kulish**

*Ukrainian State University of Railway Transport*  
Sq. Feuerbach 7, Kharkiv region, 61000, Глфштту

[Yu.V.Kulish@gmail.com](mailto:Yu.V.Kulish@gmail.com)

Received September 7, 2016

Klein-Gordon and Dirac equations are generalized to eliminate divergences in the integrals for Green functions of these equations. The generalized equations are presented as products of the operators for the Klein-Gordon equation with different masses and similarly for the operators of the Dirac equation. The homogeneous solutions of derived equations are sums of fields, corresponding to particles with the same values of the spin, the electric charge, the parities, but with different masses. Such particles are grouped into the kinds (families, dynasties) with members which are the particle generations. The Green functions of derived equations can be presented as sums of the products of Green functions for the Klein-Gordon equation (the Dirac equation) and the definite coefficients. The sums of these coefficients equal zero. The sums of the products of these coefficients and the particle masses to some powers equal zero too, i.e. for these coefficients some relations exist. In consequence of these relations the singularities in Green functions can be eliminated. It is shown that causal Green functions of derived equations can be finite in all the space-time. This is possible if minimal quantities of the generations  $N_b$  and  $N_f$  for the bosons and the fermions equal 3 and 6, respectively. An absence of singularities in the Green functions on light cone is related to an attenuation of particle interactions on short distances. It is shown explicitly for the generalization of the Yukawa potential.

**KEY WORDS:** convergence of integrals, differential equations, elimination of singularities, attenuation of interactions on short distances.

### УСУНЕННЯ СИНГУЛЯРНОСТЕЙ В ПРИЧИННИХ ФУНКЦІЯХ ГРИНА УЗАГАЛЬНЕНИХ РІВНЯНЬ КЛЕЙНА-ГОРДОНА І ДІРАКА НА СВІТЛОВОМУ КОНУСІ

**Ю.В. Куліш**

*Український державний університет залізничного транспорту*  
м. Фейєрбаха 7, Харків, 61000, Україна

З метою усунення розбіжностей в інтегралах для функцій Гріна узагальнено рівняння Клейна-Гордона та Дірака. Узагальнені рівняння представляють собою добутки операторів рівняння Клейна-Гордона з різними масами і аналогічно для рівняння Дірака. Однорідні розв'язки одержаних рівнянь представляють собою суми полів, відповідних частинкам з однаковими значеннями спіну, електричного заряду, парностей, але з різними масами. Такі частинки групуються в роди (сім'ї, династії) а їхні члени є покоління. Функції Гріна одержаних рівнянь представляють собою суми добутків функцій Гріна рівняння Клейна-Гордона (рівняння Дірака) і визначених коефіцієнтів. Суми цих коефіцієнтів дорівнюють нулю. Суми добутків цих коефіцієнтів на маси частинок у деяких степенях теж дорівнюють нулю, тобто для цих коефіцієнтів існують деякі співвідношення. Внаслідок цих співвідношень стає можливим усунення сингулярностей у функціях Гріна. Показано, що причинні функції Гріна одержаних рівнянь можуть бути скінченими у всьому просторі-часі. Це можливе, якщо мінімальні кількості поколінь для бозонів  $N_b$  та ферміонів  $N_f$  дорівнюють 3 та 6, відповідно. Відсутність сингулярностей у функціях Гріна на світловому конусі пов'язана із послабленням взаємодій частинок на малих відстанях. Це показано явно для узагальнення потенціалу Юкави.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** збіжність інтегралів, диференціальні рівняння, усунення сингулярностей, послаблення взаємодій на малих відстанях.

### УСТРАНЕНИЕ СИНГУЛЯРНОСТЕЙ В ПРИЧИННЫХ ФУНКЦИЯХ ГРИНА ОБОБЩЕННЫХ УРАВНЕНИЙ КЛЕЙНА-ГОРДОНА И ДИРАКА НА СВЕТОВОМ КОНУСЕ

**Ю.В. Кулиш**

*Украинский государственный университет железнодорожного транспорта*  
пл. Фейербаха 7, Харьков, 61000, Украина

С целью устранения расходимостей в интегралах для функций Грина обобщены уравнения Клейна-Гордона и Дирака. Обобщенные уравнения представляют собой произведения операторов уравнения Клейна-Гордона с разными массами и аналогично для уравнения Дирака. Однородные решения полученных уравнений представляют собой суммы полей, соответствующих частицам с одними и теми же значениями спина, электрического заряда, четностей, но с разными массами. Такие частицы группируются в рода (семьи, династии) а их члены являются поколениями. Функции Грина полученных уравнений представляют собой произведения функций Грина уравнения Клейна-Гордона (уравнения Дирака) и определенных коэффициентов. Суммы этих коэффициентов равны нулю. Суммы произведений этих коэффициентов на массы частиц в некоторых степенях также равны нулю, то есть для этих коэффициентов существуют некоторые соотношения. Вследствие этих соотношений становится возможным устранение сингулярностей в функциях Грина. Показано, что причинные функции Грина полученных уравнений могут быть конечными во всем пространстве-времени.

Это возможно, если минимальные количества поколений для бозонов  $N_b$  и фермионов  $N_f$  равны 3 и 6, соответственно. Отсутствие сингулярностей в функциях Грина на световом конусе связано с ослаблением взаимодействий частиц на малых расстояниях. Это показано явно для обобщения потенциала Юкавы.  
**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** сходимости интегралов, дифференциальные уравнения, устранение сингулярностей, ослабление взаимодействий на малых расстояниях.

Some physical values are expressed in terms of series or improper integrals. Magnitudes of these series and integrals must not depend on methods used for calculations. It means that series and integrals must be convergent. The convergence of series and improper integrals in theoretical approaches is one from necessary condition of a validity of these approaches. An existence of divergent series or integrals corresponds to wrong approaches. It may mean that such approach must be changed by new approach without divergent series or integrals.

As first example we can remember the problem of the absolutely black body radiation with the divergent integral in classical physics. This problem has been solved by Planck. He proposed the hypothesis on quanta. From this hypothesis the quantum physics was began.

The second interesting example is related to the Adler – Bell – Jackiw axial anomaly in the electroweak theory. The study of the axial Adler – Bell – Jackiw anomaly shows that a contribution of one  $1/2$  - spin particle (a quark or a lepton) leads to the linear divergence [1]. But taking into account of some sets of the leptons and the quark such as  $e, \nu_e, u, d$  (first generation of the particles) or  $\mu, \nu_\mu, c, s$  (second generation) or  $\tau, \nu_\tau, t, b$  (third generation) allow to eliminate this divergence. Thus, the convergence of the axial anomaly leads the relation between the quarks and the leptons.

In relation with this the next questions arise:

1. Which divergent improper integrals are in the field theory?
2. Why do the particle generations exist?
3. How many of the particle generations must exist?

In relation with these questions the divergent integrals for the Green functions of the Klein-Gordon and Dirac equations are studied in Refs. [2, 3]. To avoid these divergences the generalizations of the Klein-Gordon and the Dirac equations are proposed in Refs. [2, 3].

### PARADOX OF GREEN FUNCTIONS

It is well known that in the static case the exchange by the massless particle gives the Coulomb (Newton) potential

$$V(r, 0) = \frac{1}{4\pi r}, \tag{1}$$

where  $r$  is the distance between the point charge and the point of observation. The exchange by the particle of the  $m$  mass gives the Yukawa potential

$$V(r, m) = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{-mr}}{r}. \tag{2}$$

These potentials are the Green functions

$$V(r, m) = G(\vec{x}, m) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{i\vec{q}\vec{x}}}{q^2 + m^2} d^3q, \tag{3}$$

where  $r = |\vec{x}|$ . Note that we can put  $m = 0$  in Eqs. (2), (3) for the Coulomb potential. In the relativistic case the exchange by the boson of the  $m$  mass can be expressed with means of the Green function for the Klein-Gordon-Fock equation

$$D(x, m) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \frac{e^{-iqx} d^4q}{-q^2 + m^2}. \tag{4}$$

For the  $1/2$  - spin particle the Green function of the Dirac equation has a form

$$S(x, m) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \frac{(\hat{q} + m) e^{-iqx} d^4q}{-q^2 + m^2} \tag{5}$$

Usually the expressions (1) and (2) are derived from (3) by the calculations of the integrals in the spherical frame. Note that the integral in (3) is the infinite threefold integral. As it is known the improper (in particular infinite) integral converges in that case only if the calculations of it give the same finite result by any possible methods. The convergences of improper one-fold and multiple integrals have some distinctions. In particular, the conditional convergence does not exist for multiple improper integrals. In Refs [4, 5] it is proved that the double improper integral converges only if it converges absolutely (i.e., the improper double integral with the module of the integrand converges). This is valid for any multiple improper integrals also [5]. Thus for the multiple improper integrals the convergence and the absolute convergence are equivalent [5]. Therefore, multiple improper integral converges then and only then when this integral converges absolutely. Thus the integral in (3) converges only in case of the convergence of the integral

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3q}{q^2 + m^2} \tag{6}$$

But this integral diverges. Therefore the integral in (3) diverges. To see this we shall integrate (3) in the cylindrical frame. We take  $\vec{x} = (0, 0, r)$ . Then  $\vec{q}\vec{x} = q_3 r$  and  $d^3q = \frac{1}{2} d|\vec{q}_\perp|^2 d\varphi dq_3$ . We shall integrate in the next order: with respect to the  $\varphi$  angle,  $|\vec{q}_\perp|$ ,  $q_3$ , respectively. Thus we derive

$$\begin{aligned} G(\vec{x}, m) &= \frac{1}{8\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iq_3 r} dq_3 \int_0^\infty \frac{d\vec{q}_\perp^2}{q_\perp^2 + q_3^2 + m^2} = \\ &= \frac{1}{8\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iq_3 r} dq_3 \left[ \lim_{q_\perp^2 \rightarrow \infty} \ln(q_\perp^2 + q_3^2 + m^2) - \ln(q_3^2 + m^2) \right] = \\ &= \frac{1}{2\pi} \delta(r) \lim_{|\vec{q}_\perp| \rightarrow \infty} \ln|\vec{q}_\perp| - \frac{1}{2\pi^2 r} \lim_{q_3 \rightarrow \infty} \ln q_3 \sin q_3 r + \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{e^{-mr}}{r} \end{aligned} \tag{7}$$

We see that this integral diverges as the first term is indefinite and the limit in the second term does not exist, but these divergent terms do not depend on the particle mass  $m$ .

Thus we derive the paradox (paradox of the Green functions.) Similarly the divergences of integrals (4) and (5) can be shown [3].

From the mathematical point of view the use of the Green functions (1)-(5) is incorrect, but these Green functions (calculated by some fashion) give fairly good description of different experimental data.

We may assume that the solution of the Green function paradox is possible by two ways: 1) We can conclude that existing theory is wrong and we must find new theoretical approach based on new mathematical methods; 2) we can try to modify existing theory.

**Generalizations of Klein-Gordon and Dirac equations**

In Refs. [2, 3] the second way was investigated by means of proper modification of the Green functions and corresponding generalization of the Klein-Gordon and Dirac equations. It was proposed:

The generalizations of the Klein-Gordon and Dirac equations must have some simple form;

The existing expressions (such as (1), (2)) can be derived from new generalized Green functions as some approximation.

To obtain convergent threefold integral instead of (3) the next integral was considered:

$$\bar{V}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3q}{(\vec{q}^2 + m_1^2)(\vec{q}^2 + m_2^2) \cdots (\vec{q}^2 + m_N^2)} \tag{8}$$

Instead of (4) the integral (the Green function)

$$\bar{G}(x) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \frac{e^{-iqx} d^4q}{(-q^2 + m_1^2)(-q^2 + m_2^2) \dots (-q^2 + m_N^2)} = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \frac{e^{-iqx} d^4q}{P_N(q^2)}, \quad (9)$$

where  $P_N(q^2)$  is the polynomial of the  $N$  degree with respect to  $q^2$ , was proposed. The Green function (9) corresponds to generalized non-homogeneous Klein-Gordon equation of the  $2N$  degree

$$(\square + m_1^2)(\square + m_2^2) \dots (\square + m_N^2) \Phi(x) = \eta(x), \quad (10)$$

where  $\Phi(x)$  is the field and  $\eta(x)$  is the current (the field source). We consider the case of the polynomial with real non-negative different roots  $m_1 < m_2 < m_3 < \dots < m_N$ . Note that for the advanced, retarded and causal Green functions we must write the corresponding imaginary infinitesimal term to each  $m_k^2$ .

The general classical solution  $\Phi_{cl}(x)$  of the linear equation (10) is the sum of the general solution of the corresponding homogeneous equation  $\Phi(x)_{free}$  and partial solution  $\Phi(x)_{nh}$  of non-homogeneous equation:

$$\Phi(x)_{free} = \int d^4q \sum_{k=1}^N \delta(q^2 - m_k^2) [c_k e^{-iqx} + \tilde{c}_k e^{iqx}] \quad (11)$$

$$\Phi(x)_{nh} = \int \bar{G}(x-y) \eta(y) d^4y, \quad (12)$$

where  $c_k$  and  $\tilde{c}_k$  are the arbitrary constants. Thus  $\Phi(x)_{free}$  is the sum of the terms corresponding to particles with the same charge, parity, spin but with different masses. Each term in (11) corresponding to number  $k$  is the solution of the homogeneous Klein – Gordon equation as  $(\square + m_k^2)(c_k e^{-iqx} + \tilde{c}_k e^{iqx}) \delta(q^2 - m_k^2) = 0$ . In Ref. [3] it is shown that the case of equal masses in Eq. (10) must be excluded. It was shown that the functions  $\Phi(x)_{free}$  are non-normalizable if at least two masses are equal. Thus the masses in the generalized Klein Gordon equation must be different. For the rational fraction in (9) the expansion can be written [2, 3]

$$\frac{1}{P_N(q^2)} = \frac{1}{(-q^2 + m_1^2)(-q^2 + m_2^2) \dots (-q^2 + m_N^2)} = \sum_{k=1}^N \frac{A_k}{-q^2 + m_k^2}, \quad (13)$$

$$A_k = -\frac{1}{P'_N(m_k^2)} = \lim_{q^2 \rightarrow m_k^2} \frac{-q^2 + m_k^2}{P_N(q^2)}, \quad A_k = (-1)^{k+1} |A_k|.$$

The  $A_k$  coefficients obey the relations:

$$\sum_{k=1}^N A_k m_k^{2l} = 0, \quad l = 0, 1, 2, \dots, N - 2 \quad (14)$$

$$\sum_{k=1}^N A_k m_k^{2N-2} = (-1)^{N+1}, \quad (15)$$

Using the equality (13) we can express the Green function (9) of Eq. (10) in terms of the Green functions (4)

$$\bar{G}(x) = \sum_{k=1}^N A_k D(x, m_k). \quad (16)$$

As the dimension of the time-space is equal to four the integral (9) can be convergent at  $N \geq 3$ . Consequently for each spinless particle two (or greater) particles with the same charges, isospin,  $C$  - and  $P$  parity, but different masses, must exist in addition. We may say that such particles are members of some set (a family or a kind or a dynasty). In Eqs. (11), (13)  $k$  is the number of the particle generation. We may assume that the quantity of members in

kinds for the elementary particle is less than the quantity of member in kinds for the composite particle. Each particle belongs to some kind and some generation.

For the 1/2 - spin particles the next generalization of the non-homogeneous Dirac equation is proposed in Refs. [2, 3]

$$\left(-i\hat{\partial} + m_1\right)\left(-i\hat{\partial} + m_2\right)\dots\left(-i\hat{\partial} + m_N\right)\Psi(x) = \chi(x). \tag{17}$$

The classical solution of the homogeneous equation (17) is given by analogy with (10)

$$\Psi^\alpha(x)_{free} = \sum_s \sum_{k=1}^N \int d^4 p \delta(q^2 - m_k^2) \left[ C_k u^\alpha_{k,s}(q) e^{-iqx} + \tilde{C}_k v^\alpha_{k,s}(q) e^{iqx} \right], \tag{18}$$

where  $\alpha$  is the bispinor index,  $s$  corresponds to spin projection,  $u^\alpha_{k,s}(q)$  and  $v^\alpha_{k,s}(q)$  are the bispinors,  $C_k$  and  $\tilde{C}_k$  are arbitrary constants. The Green functions (which are  $4 \times 4$ -matrixes) for this equation may be written as

$$\bar{S}(x) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \frac{(\hat{q} + m_1)(\hat{q} + m_2)\dots(\hat{q} + m_N)}{(-q^2 + m_1^2)(-q^2 + m_2^2)\dots(-q^2 + m_N^2)} d^4 q. \tag{19}$$

For the integrand in (19) the equation may be written

$$\begin{aligned} R_N(\hat{q}) &= \frac{(\hat{q} + m_1)}{(-q^2 + m_1^2)} \cdot \frac{(\hat{q} + m_2)}{(-q^2 + m_2^2)} \dots \frac{(\hat{q} + m_N)}{(-q^2 + m_N^2)} = \\ &= \frac{1}{(-\hat{q} + m_1)(-\hat{q} + m_2)\dots(-\hat{q} + m_N)} = \frac{1}{Q_N(\hat{q})} = \\ &= \sum_{k=1}^N B_k \frac{\hat{q} + m_k}{-q^2 + m_k^2}, \quad B_k = -\frac{1}{Q'_N(m_k)} = \lim_{\hat{q} \rightarrow m_k} \frac{-\hat{q} + m_k}{Q_N(\hat{q})}, \quad B_1 > 1. \end{aligned} \tag{20}$$

The relations similar to (14), (15) are valid for the  $B_k$  coefficients:

$$\sum_{k=1}^N B_k m_k^l = 0, \quad l = 0, 1, 2, \dots, N - 2, \tag{21}$$

$$\sum_{k=1}^N B_k m_k^{N-1} = (-1)^{N+1}. \tag{22}$$

The Green functions (19) are given by

$$\bar{S}(x) = \sum_{k=1}^N B_k S(x, m_k) = \sum_{k=1}^N B_k \left( i\hat{\partial} + m_k \right) D(x, m_k) \tag{23}$$

The integral (19) can be convergent at  $N \geq 5$  only. Thus for each the spin -  $\frac{1}{2}$  particle four (or greater) particles with the same charges,  $P$  - parity, but with different masses, must exist in addition

### Elimination of singularities in Green functions on light cone

1. Consider the generalization of the Yukawa potential

$$\bar{V}(\vec{x}) = \sum_{k=1}^N A_k V(\vec{x}, m_k) = \frac{1}{4\pi} \sum_{k=1}^N A_k \frac{e^{-m_k r}}{r} \tag{24}$$

Note that the result (24) can be derived by two methods: a) with an use of the theorem on residues; b) with an use of the expansion of fraction (13), the formula (7), and the relation (14) at  $l = 0$  (because first and second terms in the final expression (7) do not depend on the  $m$  mass).

Each term of the sum in (24) has singularity at  $r = |\vec{x}| = 0$  (i.e. on the light cone,  $x^2 = 0 - r^2 = 0$ ). Using the expansion  $e^{-m_k r} = 1 - m_k r + \frac{m_k^2 r^2}{2} - \frac{m_k^3 r^3}{6} + \dots$  at small  $r$  and relations (14) for  $l = 0$  and 1, we derive

$$\bar{V}(\vec{x}) = -\frac{1}{4\pi} \sum_{k=1}^N A_k \left( m_k + \frac{m_k^3 r^2}{6} \right). \tag{25}$$

The continuous  $\bar{V}(\vec{x})$  is given by

$$\bar{V}(\vec{x})_{cont} = \begin{cases} -\frac{1}{4\pi} \sum_{k=1}^N A_k m_k, & r = 0 \\ \frac{1}{4\pi} \sum_{k=1}^N A_k \frac{e^{-m_k r}}{r}, & r \neq 0 \end{cases} \tag{26}$$

This  $\bar{V}(\vec{x})_{cont}$  has no any singularities, as contrast with the Coulomb and Yukawa potentials. From (25) we see that on short distances the potential must have the form of harmonic oscillator. The oscillatory potentials are widely used in the nuclear physics and in the quark models [6, 7]. But in these cases the parameters of the oscillatory potentials are determined from the experimental data. The interaction force at small  $r$  is given by

$$\vec{F}(\vec{x}) = -grad \bar{V}(\vec{x}) = \frac{\vec{x}}{12\pi} \sum_{k=1}^N A_k m_k^3, \tag{27}$$

and it has no any singularities. It is interesting to note, that  $\vec{F}(0) = 0$ . Therefore, we may assume that all the interactions must be relaxed at short distances. It is similar to asymptotic freedom.

Note that if to use for  $V(r, m_k)$  the result (7) derived in the cylindrical frame instead (2) then the contributions of the diverging terms vanish, as consequence of the relation (14) at  $l = 0$ . Thus we derive (22), (23) for  $V(r, m_k)$  (2) and (7). This confirms the convergence of the  $\bar{G}(\vec{x})$ -function.

Compare the  $r$ -dependences of the potentials (1) and (24) for  $N_b = 3$ . Consider the functions  $\varphi_{NC}(r) = 4\pi V(r, 0) = 1/r$  and  $\varphi(r) = 4\pi \bar{G}(\vec{x}) / A_1$ . For the  $f(r) = r\varphi(r)$  it is easy to see that  $f(r) \rightarrow 1$  at  $r \rightarrow \infty$ . We have got  $m_1 = 0$ ,  $0 < m_2 < m_3$ . The  $A_k$  coefficients in (13) are given by

$$A_1 = \frac{1}{m_2^2 m_3^2}, A_2 = -\frac{1}{m_2^2 (m_3^2 - m_2^2)}, A_3 = \frac{1}{m_3^2 (m_3^2 - m_2^2)}. \tag{28}$$

According to (28) for  $\varphi(r)$  at small  $r$  it may be written

$$\varphi(r) = \frac{m_2^2 m_3^2}{m_2 + m_3} \left( \frac{1}{m_2 m_3} - \frac{r^2}{6} \right). \tag{29}$$

We see that

$$\varphi(0) = \varphi_0 = \frac{m_2 m_3}{m_2 + m_3} > 0. \tag{30}$$

The  $f'(r)$  derivative is positive for  $r \in [0, \infty)$ , as

$$f'(r) = \frac{m_2 m_3}{m_3^2 - m_2^2} (m_3 e^{-m_2 r} - m_2 e^{-m_3 r}).$$

Therefore, the  $f(r)$ -function increases from 0 to 1 and the  $\varphi(r)$  function is positive for  $r \in [0, \infty)$ . Thus,  $\varphi(r)$  function is a ratio of two increasing functions. The  $\varphi(r)$  function can have got monotonic decrease. But a possibility of an existence of extrema for the  $\varphi(r)$  function at  $r \in (0, \infty)$  cannot be excluded. Indeed, the extremum points are the solutions of the equation

$$f'(r)r - f(r) = \frac{m_2 m_3}{m_3^2 - m_2^2} (m_3 e^{-m_2 r} - m_2 e^{-m_3 r}) r - \left[ 1 + \frac{1}{m_3^2 - m_2^2} (-m_3^2 e^{-m_2 r} + m_2^2 e^{-m_3 r}) \right] = 0. \quad (31)$$

As this equation are not solved analytically, an existence of extrema for the  $\varphi(r)$  function cannot be proved at arbitrary masses  $m_2, m_3$ . We consider also the functions  $F(r) = -\varphi'(r)$  which are proportional to the forces. In Fig. 1 the  $\varphi(r)$  potentials and the  $F(r)$  forces for monotonic decrease  $\varphi(r)$  (A) and  $\varphi(r)$  with extrema (B) are presented. Inflection points of graph for the  $\varphi(r)$  potentials can be points of extrema for the  $F(r)$  forces. In the case of the monotonic decreasing  $\varphi(r)$  (without of extrema) the  $F(r)$  forces has got one extremum and does not change the sign at  $r \in (0, \infty)$ . But in the case of the  $\varphi(r)$ -potential with extrema the corresponding  $F(r)$  force has got a few extrema and changes the sign.

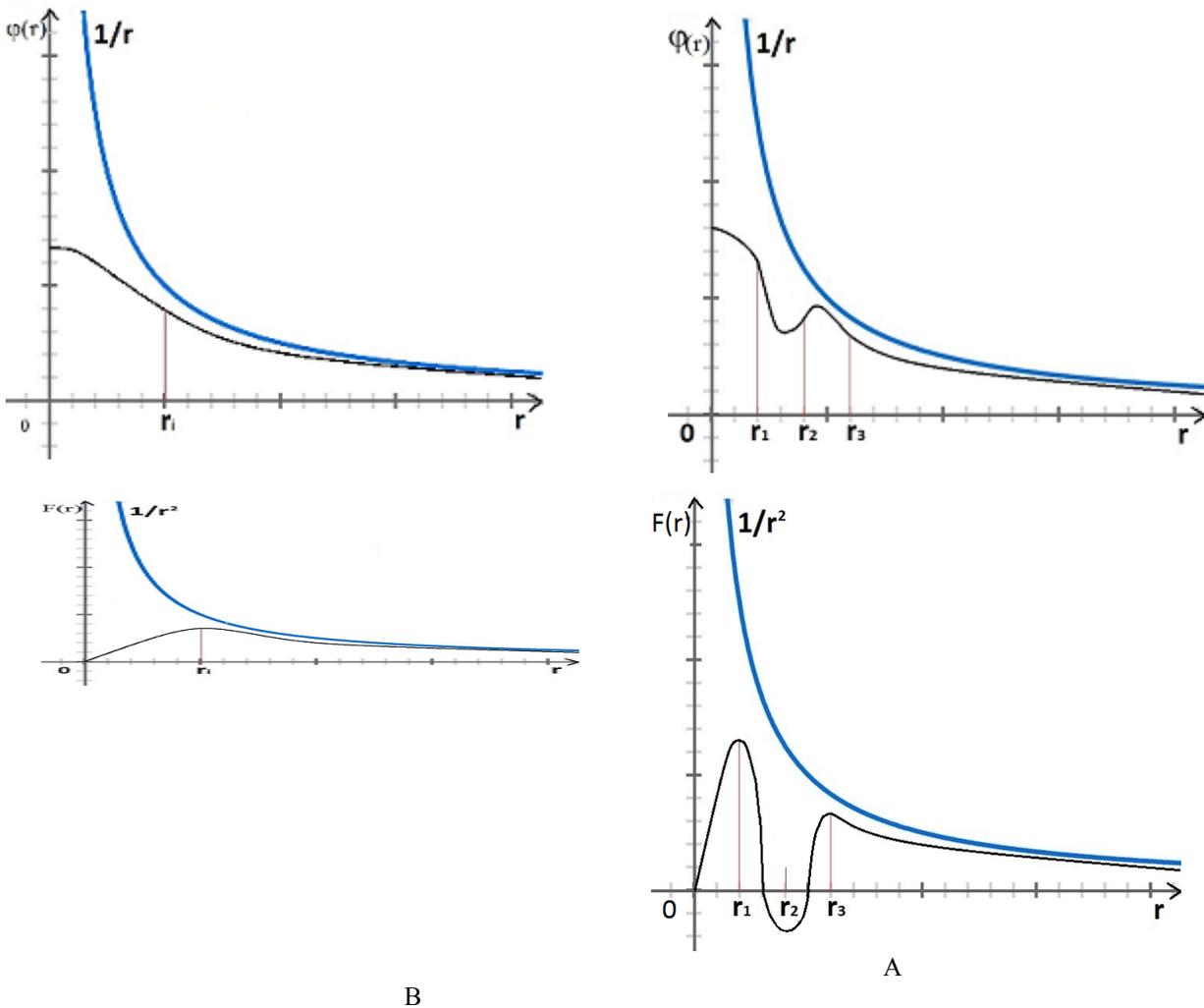


Fig. 1. The  $r$ -dependences of the  $\varphi(r)$  potentials and corresponding the  $F(r)$  forces for  $\varphi(r)$ : without extrema (A) and for  $\varphi(r)$  with extrema (B). The  $\varphi(r)$  potentials and the corresponding  $F(r)$  forces are compared with the Newton-Coulomb potential  $\varphi_{NC}(r) = 1/r$  and the  $F_{NC}(r) = 1/r^2$  force. The points  $r_1, r_2, r_3$  are the inflection points of the graph for  $\varphi(r)$  potentials.

It may be assumed that the potential (24) at  $m_1 = 0$  is a potential of a classic electric field induced by a  $q$ -charge. Then the energy of such electric field is finite in contrast with an infinite energy for the Coulomb potential. Indeed the energy of charge for the Coulomb potential is given by an integral

$$W = \frac{1}{8\pi} \int \vec{E}^2(\vec{x}) d^3x = \frac{q^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2} \int_0^\infty \frac{dr}{r^2}, \quad (32)$$

where  $\vec{E}(r) = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^3} \vec{r}$  is the strength of the electric field. As this integral diverges at  $r = 0$  the energy of the field is infinite. For the potential (24) the strength of the electric field is proportional to the  $F(r)$ -force, which is continuous for  $r \in [0, \infty)$ . For the  $F(r)$  energy of electric field equals

$$W = \frac{q^2 A_1^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2} \int_0^\infty r^2 F(r)^2 dr \quad (33)$$

The integral (33) converges at  $r \rightarrow 0$  and at  $r \rightarrow \infty$ . Therefore the energy of electric field determined by the potential (24) is finite.

2. Since the generalized Klein-Gordon equation (10) has degree greater than four their Green functions and their first partial derivatives can be continuous function of the time - and spatial variables, i.e. these Green functions cannot have any singularities (more precisely these Green functions can have the removable discontinuity). Note that the Green functions of the Klein-Gordon equation have singularities on the light cone, such as  $\delta(x^2)$ ,  $1/x^2$ ,  $\Theta(x^2)$ ,  $\ln|x^2|$  [8, 9]. Consider the elimination of the singularities in the causal Green function of the Eq. (10). Using the Eq. (16) and the expression for the causal Green function of the Klein-Gordon equation from the Ref. [8] we can write

$$\bar{G}_c(x) = \sum_{k=1}^{N_b} A_k D_c(x, m_k) = \sum_{k=1}^{N_b} A_k \left[ \frac{\delta(x^2)}{4\pi} + \frac{m_k^2 i}{4\pi^2} \frac{K_1(z_k)}{z_k} \right], \quad (34)$$

$$z_k = m_k \sqrt{-x^2 + i\epsilon},$$

where  $K_1(z_k)$  is the Macdonald function [10, 11]. To derive a behaviour of the  $\bar{G}_c(x)$ -function at low  $x^2$  we exploit the expansion of the  $K_1(z_k)$ -function [10]. It allows derive:

$$\begin{aligned} \bar{G}_c(x) = & -\frac{i}{8\pi^2} \left\{ A \ln_2 + \frac{x^2}{8} \left[ -\frac{1}{2} Am_4 \ln(M^2 |x^2|/4) - A \ln_4 + Am_4(-i\pi\theta(x^2) - \gamma + \frac{5}{4}) \right] + \right. \\ & \left. + \frac{x^4}{192} \left[ \frac{1}{2} Am_6 \ln(M^2 |x^2|/4) + A \ln_6 + Am_6(i\pi\theta(x^2) + \gamma - \frac{5}{3}) \right] + \right. \\ & \left. + \frac{x^6}{9216} \left[ -\frac{1}{2} Am_8 \ln(M^2 |x^2|/4) - A \ln_8 + Am_8(-i\pi\theta(x^2) - \gamma + \frac{47}{24}) \right] \right\} + O(x^8) + O(x^8 \ln M^2 |x^2|), \end{aligned} \quad (35)$$

where  $\gamma = 0,5772157$  is the Euler-Mascheront constant,  $M$  is an arbitrary mass (e.g.,  $M = m_1$  or  $M = m_N$ ). In the Eq. (35) products of the  $A_k$ -coefficients (13) and the  $m_k$ -masses are denoted as:

$$Am_l = \sum_{k=1}^{N_b} A_k m_k^l, \quad A \ln_l = \sum_{k=1}^{N_b} A_k m_k^l \ln\left(\frac{m_k}{M}\right) \quad (36)$$

According to (14), (15) the numbers in (36) equal:  $Am_0 = Am_2 = 0, Am_4 = 1$  for  $N_b = 3$  and  $Am_0 = Am_2 = Am_4 = 0, Am_6 = -1$  for  $N_b = 4$ . From the Eq. (36) it can be seen that the Green function of the Eq. (10) does not exist on the light cone (i.e. at  $x^2 = 0$ ). It is induced by terms including the  $x^2 \ln M^2 |x^2|$ -,  $x^4 \ln M^2 |x^2|$ -,  $x^6 \ln M^2 |x^2|$ - functions. But the left and right limits of these functions exist and equal zero in the  $x^2 = 0$ -point. Thus, the  $\bar{G}_c(x)$ -function has got the removable discontinuity in the  $x^2 = 0$ -point. Therefore, the continuous causal Green functions of the generalized Klein-Gordon equation (10) can be introduced at  $N_b \geq 3$ .

Similarly continuous advanced  $\overline{G}(x)_{adv}$  and the retarded  $\overline{G}(x)_{ret}$  Green functions of the equation (10) can be introduced.

The expression (35) for the  $\overline{G}_c(x)$ -function includes the  $Am_4x^2 \ln M^2|x^2|$  term. At  $N_b = 3$  the limits of the partial derivatives for this term with respect to  $x_\mu$  tend to infinity when  $x^2 \rightarrow 0$ . Therefore, the partial derivatives of the Green functions of the generalized Klein-Gordon equation (10) cannot be continuous functions on the light cone at  $N_b = 3$ . As at  $N_b \geq 4$  the  $Am_4$ -coefficient vanishes. Therefore, at  $N_b \geq 4$  the partial derivatives of the Green functions for the generalized Klein-Gordon equation (10) can be determined as continuous functions in all the space-time.

Note that the  $-q^2 + m_k^2$ -factors in Eqs (4), (5), (9), (13), (16), (19), (20), (23) must be changed by the  $-q^2 + m_k^2 - i\epsilon$ -,  $-q^2 + m_k^2 + 2i\epsilon q_0$ -, and  $-q^2 + m_k^2 - 2i\epsilon q_0$ - factors for the causal, advanced, and retarded Green functions, respectively.

3. Consider the behavior of the causal Green functions for the generalized Dirac equation (17) near the  $x^2 = 0$ -point. In analogy with (36) we denote the sums including the  $B_k$ -coefficients as

$$Bm_l = \sum_{k=1}^{N_b} B_k m_k^l, B \ln_l = \sum_{k=1}^{N_b} B_k m_k^l \ln\left(\frac{m_k}{M}\right) \tag{37}$$

According to (21), (22) the numbers in (37) equal:  $Bm_0 = Bm_1 = Bm_2 = Bm_3 = 0, Bm_4 = 1$  for  $N_f = 5$  and  $Bm_0 = Bm_1 = Bm_2 = Bm_3 = Bm_4 = 0, Bm_5 = -1$  for  $N_f = 6$ . The causal Green functions  $\overline{S}_c(x)$  for the generalized Dirac equation (17) can be derived from Eq. (23) and Eq. (35) with substitutions  $Bm_l, B \ln_l$  instead of  $Am_l, A \ln_l$ . Then from (35) we can see that the  $\overline{S}_c(x)$  Green function includes partial derivatives of the  $Bm_4x^2 \ln M^2|x^2|$  with respect to  $x_\mu$ . At  $N_f = 5$  these partial derivatives have got infinite limits in the  $x^2 = 0$ -point. At  $N_f \geq 6$  this dangerous term disappear in the partial derivatives for the  $\overline{S}(x)_c$  Green function. Therefore, the degree in the generalized Dirac equation (17) must be  $N_f \geq 6$ .

Near the  $x^2 = 0$ -point at  $N_f \geq 6$  the causal Green functions  $\overline{S}_c(x)$  is given by

$$\begin{aligned} \overline{S}_c(x) = & -\frac{i}{8\pi^2} \left\{ -i\frac{\hat{x}}{4} B \ln_4 + B \ln_3 + \frac{x^2}{48} \left[ \left( i\frac{\hat{x}}{2} Bm_6 - 6Bm_5 \right) \ln(M^2|x^2|/4) + \right. \right. \\ & \left. \left. + i\hat{x} \left( B \ln_6 + Bm_6(i\pi\theta(x^2) + \gamma - \frac{17}{24}) - 6B \ln_6 + 6Bm_5(-i\pi\theta(x^2) - \gamma + \frac{5}{4}) + \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + B \ln_7 + Bm_7(i\pi\theta(x^2) + \gamma - \frac{5}{3}) \right) + \frac{x^6}{9216} \left[ -\frac{1}{2} Bm_9 \ln(M^2|x^2|/4) - \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. - B \ln_9 + Bm_9(-i\pi\theta(x^2) - \gamma + \frac{47}{24}) \right] \right\} + O(x^8) + O(x^8 \ln M^2|x^2|) \end{aligned} \tag{38}$$

From (38) it is seen that all elements of the  $\overline{S}_c(x)$ -matrix can be determined as the continuous functions of coordinates in all the space-time. The elements of the  $\overline{S}_c(x)$ -matrix redefined similarly to  $\overline{V}\left(\vec{x}\right)_{cont}$  (26) exist in arbitrary point of the space-time. It means also that requirement of the continuity of the elements of the  $\overline{S}_c(x)$ -matrix allow to determine degree of the generalized Dirac equation (17),  $N_f \geq 6$ . The continuity of the  $\overline{S}_c(x)$  matrix elements can be considered as a proof of a convergence of the integrals (19) for  $N_f \geq 6$ .

### Solution of Green function paradox

Consider the topic about the reproduction of the results derived early (such as (1) and (2)) in our approach. It easy to see from (24) that at relatively large  $r$  in the sum the term including  $m_1$  is important only, i.e. at relatively large  $r$   $\bar{G}(\vec{x})$  approximately is equal to the Yukawa potential with the  $m_1$  mass. Simultaneously large  $r$  corresponds to small components of the  $q$  - momentum. Assume that  $m_1 / m_k \ll 1$  for  $k = 2, 3, \dots, N$ . Then we can rewrite approximately the equations (10) and (17) in forms

$$\begin{aligned} (\square + m_1^2) m_2^2 \dots m_N^2 \Phi(x) &= \eta(x) \\ (-i\hat{\partial} + m_1) m_2 \dots m_N \Psi(x) &= \chi(x) \end{aligned} \tag{39}$$

These equations practically coincide with the non-homogeneous Klein-Gordon and Dirac equations for the particles with the  $m_1$  mass.

We can reduce the equations (10) and (17) at large distances (i.e. in low – energy approximation) to the non-homogeneous Klein –Gordon and Dirac equations, respectively, by means of the redefinitions of the interaction currents. We have seen from (7) that the calculations of the Coulomb and Yukawa potentials (1), (2) by means of the integral (3) are incorrect. But we have derived these potentials as large-distance limit of the Green function for the generalization of the Klein – Gordon equation in the static case (10). In consequence of this and approximate validity of the Klein –Gordon equation at low energies (at large distances) we may assume that the use of the Coulomb and Yukawa potentials in the low – energy physics is admissible. In particular, the results derived in the solid state physics, the plasma physics, the statistical physics, the atomic physics, and low – energy nuclear physics are valid.

### CONCLUSIONS

It has shown that the integrals for the Green functions of the Klein-Gordon and Dirac equations diverge as they have got different values at different fashions of the calculations. The partial differential equations of the degree greater than four must be considered to derive the Green functions with convergent integrals.

The generalizations of the Klein-Gordon and Dirac equations have been proposed. Orders of the proposed partial differential equations are related to the quantities of the particle generations  $N_b$  and  $N_f$ . The order of the generalized Klein-Gordon equation equals  $2N_b$  and for the generalized Dirac equation it equals  $N_f$ . The causal Green functions of the Klein-Gordon and the Dirac equations are the Feynman propagators for the 0- and  $\frac{1}{2}$ -spin particles. Similarly the causal Green functions of generalized Klein-Gordon and the Dirac equations are the Feynman propagators for kinds of the 0- and  $\frac{1}{2}$ -spin particles. These functions are important for calculations of reactions amplitudes and they must be continuous functions. The continuity of the Green functions and their partial derivatives are determined by the orders of the differential equations. From explicit forms for the generalized Yukawa potential (24), and the generalized Green functions (35), (38) it is seen that they do not exist on the light cone ( $x^2 = 0$ ). However, for  $N_b \geq 3, N_f \geq 6$  the limits of these functions exist in the  $x^2 = 0$ -point. Therefore, the Green functions of the proposed equations can be defined as continuous ones (as for the generalized Yukawa potential in (26)). It means that the Green functions of proposed equations can be considered for  $N_b \geq 3, N_f \geq 6$  as continuous functions and they have no any singularities in all the time – space. In particular, from Fig. 1 it is seen that the interaction potentials and corresponding forces have no singularities.

It has been shown that in our approach the interaction forces must be proportional to the distances between particles at the short distances. We have derived that the interaction potentials must have the oscillatory form at short distances. It may be assumed that the exchange by all particles from the boson kind leads to the attenuation of corresponding interaction at short distances. It is similar to asymptotic freedom.

Note that at  $N_b > 3, N_f > 6$  causal Green functions of proposed equations and some partial derivatives can be determined as continuous functions. It is of interest to study behavior of the retarded and advanced Green functions of proposed equations.

For the photon and the gluon two (or greater) massive particles with the quantum numbers of the photon and the gluon must exist, respectively.

In spite of necessary existence of heavy photons the results developed in large distance physics (in such as the solid state physics, the plasma physics, the statistical physics, the atomic physics, the low energy nuclear physics) practically do not change.

From the consideration of this paper can be concluded that the dimension of the space-time, the orders of the differential equations for a description of particles interactions, minimal quantities of particles, and the convergences of the integrals for the Green functions are related.

#### REFERENCES

1. Treiman S.B., Jackiw R., Gross D.J. Lectures on current algebra and its applications. Princeton Univ. Press, Princeton, 1972; Moscow: Atomizdat, 1977. p. 93 (in Russ.)
2. Kulish Yu., Rybacyhuk E.V. Necessary generalization of Klein-Gordon and Dirac equations and existence of particle generations// Problems of Atomic Science and Technology.-2012.-№1 (77).-P. 16–20.
3. Kulish Yu. V., Rybachuk E. V. Divergences of integrals for Green functions and necessary existence of particle generations// Journal of Kharkiv National Univ.-2011.-№955.-Is.2/50/- P. 4-14.
4. Fikhtengolts M. G. Course of differential and integral calculus. V. 3. – Nauka.- Moskow.- 1966.-P. 221. (in Russ.)
5. Budak B.M., Fomin S.V. Multiple integrals and series.-Nauka.- Moskow:-1967.-P. 387 – 401 (in Russ.)
6. Close F.E. An introduction to quarks and partons.-Academic Press.- London, New York, San Francisco.-1979; Mir.- Moscow.- 1982.-P. 150 (in Russ.)
7. Feynman R.P., Kislinger M., Ravndal F. Current matrix elements from a relativistic quark model// Phys. Rev. D.- 1971.-Vol.3.- №11.-P. 2706 – 2732.
8. Bogolubov N.N., Shirkov D.V. Introduction to theory of quantized fields.–Nauka.- Moscow:-1967.-P. 465 (in Russ.)
9. De Alfaro V., Fubini S., Furlan G., Rossetti C. Currents in hadron physics.-North-Holland Publ. Comp. Amsterdam; American Elsevier Publ. Comp. Inc.-London, New York 1973; Nauka.-Moscow.-1976.-P.- 602. (in Russ.)
10. Whittaker E.T., Watson G.N. A course of modern analysis. V. 2.-At the University Press.-Cambridge:-1927.-Gosudarstvennoe izdatel'stvo fiziko-matematicheskoy literatuty.- Moscow:-1963.-P. 215.
11. Berezhnoj Yu.A., Gakh A.G. Functions of theoretical physics.-Karazin V.N. Kharkov National University.-Kharkov.-2011.-124 P. (in Russ.)

PACS: 61.72 Dd, Ff

## ACCOUNTING OF THE ELASTICITY MODULES ANISOTROPY IN HCP METALS FOR X-RAY INVESTIGATIONS OF DISLOCATION STRUCTURE

**D.G. Malykhin**

*National scientific center "Kharkov Institute of Physics and Technologies"*

*1, Akademicheskaya st., Kharkov, Ukraine, 61108*

*E-mail: [dmitr.malykhin@yandex.ua](mailto:dmitr.malykhin@yandex.ua)*

Received August 12, 2016

A calculation of X-ray diffraction on the dislocation structure of polycrystalline materials with the biaxial anisotropy of the crystal lattice has been carried out. The task was reduced to definition of the field of lattice distortion in this neighborhood applied to edge dislocations of the «c» type in condition of anisotropy of elastic modules of a crystal. As a result of general solution of this task, a parameter of spatial anisotropy of the distortion field was defined from elastic modules and further included into tensors of transformation of both initial isotropic model of this field and its coordinates. According to this principle a modified mathematical model of the field of elastic atomic displacements in the neighborhood of an edge dislocation has been built. The final result shows that this anisotropy entirely reflects onto dislocation specific parameters of distortion that can be obtained by an XRD method for determination dislocation distributions and density. It is noted that for hcp metals widely used, accounting of this anisotropy would be reduced to small corrections of parameters.

**KEYWORDS:** X-ray analysis, diffraction, distortion, dislocations, dislocations density, elastic modules, anisotropy, hcp metals

## УРАХУВАННЯ АНІЗОТРОПІЇ ЕЛАСТИЧНИХ МОДУЛІВ У ГЦУ-МЕТАЛАХ ПРИ РЕНТГЕНІВСЬКІМ ДОСЛІДЖЕННІ ДИСЛОКАЦІЙНОЇ СТРУКТУРИ

**Д.Г. Малихін**

*Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»*

*Україна, 61108, м. Харків, вул. Академічна, 1*

Проведено розрахунок рентгенівської дифракції на дислокаційній структурі полікристалічних матеріалів в умовах двоосної анізотропії кристалічної решітки. Задачу зведено до визначення статистичного розподілу деформацій пружно-анізотропної кристалічної решітки в околиці крайових дислокацій типу «с». За модулями пружності шляхом пошуку загального рішення такої задачі визначено параметр просторової анізотропії поля деформацій, який далі введено до складу тензорів перетворення початкової ізотропної моделі цього поля і його координат. За таким принципом побудовано модифіковану математичну модель поля атомних зсувів кристалічної решітки в околиці крайової дислокації. Остаточний результат виражається в тому, що така анізотропія цілком і повністю відображається на характерних параметрах дислокаційних мікродеформацій, що можуть визначатися рентгенівським методом та служити для розрахунку розподілу дислокацій і їх щільності. Відзначається, що для ГЦУ-металів, широко використовуваних в техніці, урахування такої анізотропії зводиться до невеликих корекцій дислокаційних параметрів.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** рентгеноструктурний аналіз, дифракція, мікродеформації, дислокації, щільність дислокацій, модулі пружності, анізотропія, ГЦУ-метали

## УЧЁТ АНИЗОТРОПИИ МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ ГПУ-МЕТАЛЛОВ ПРИ РЕНТГЕНОВСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ

**Д.Г. Малихин**

*Национальный Научный центр «Харьковский физико-технический институт»*

*Украина, 61108, г. Харьков, ул. Академическая, 1*

Проведен расчёт рентгеновской дифракции на дислокационной структуре поликристаллического материала в условиях двуосной анизотропии кристаллической решётки. Задача сведена к определению статистического распределения искажений упруго-анизотропной кристаллической решётки в окрестности краевых дислокаций типа «с». По модулям упругости путём поиска общего решения такой задачи определён параметр пространственной анизотропии поля искажений, введенный далее в состав тензоров преобразования исходной изотропной модели этого поля и его координат. По такому принципу построена модифицированная математическая модель поля атомных смещений кристаллической решётки в окрестности краевой дислокации. Окончательный результат выражается в том, что такая анизотропия целиком и полностью отображается на характерных параметрах дислокационных искажений, определяемых рентгеновским методом, по которым рассчитывается распределение дислокаций и их плотность. Отмечается, что для ГПУ-металлов, широко используемых в технике, учёт такой анизотропии сводится к небольшим поправкам к дислокационным параметрам.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** рентгеноструктурный анализ, дифракция, искажения кристаллической решётки, дислокации, плотность дислокаций, модули упругости, анизотропия, ГПУ-металлы

In previous studies [1-3], a complex of techniques of analysis of the dislocation structure in hcp metals was described. These developments are directed onto solving of problems of X-ray substructural studies of metals used in nuclear reactors: zirconium, titanium and hafnium. A distinctive feature of the methodical basis is to use the most direct approach for calculating the X-ray diffraction on distorted neighborhood of dislocations, especially in relation to the edge dislocations. It is, first of all, the use of physical and mathematical model of elastic-equilibrium displacement

fields of atoms and, on the basis of it, calculation of the distribution of the normal distortion ( $\varepsilon$ ) of crystal lattice within the neighborhood – it is an universal function  $f(q)$ :

$$f(q) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{(1 - 2 \cos^2 \varphi) d\varphi}{\sqrt{q^2 + \cos^2 \varphi}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{\cos \psi d\psi}{\sqrt{2q^2 + 1 - \cos \psi}}, \quad (1)$$

wherein  $q = \varepsilon/\varepsilon_0$ , and  $\varepsilon_0 = b/\pi R$  is a dislocation parameter of distortion  $\varepsilon$ ;  $b$  is the Burgers vector of the edge dislocation;  $R$  is the radius of its individual neighborhoods in the vicinity of those with the same type and configuration. At the same time it has been shown that, with sufficient accuracy, this distribution directly describes the corresponding intensity of X-ray diffraction  $i(h)$  under the identification  $\varepsilon$  with coordinates  $h$  what is the relative deviation of the diffraction vector from a site the reciprocal lattice [2].

One of the practical features of the development results associated with the versatility of function  $f(q)$  for dislocations of all types and orientations – the differences are reduced onto change of expressions for the distortion parameters:  $\varepsilon_0 = kb/\pi R$ . So, factor  $k$  is equal to  $\sin^2 \beta$  for edge dislocations and  $\sin \beta \cos \beta$  for screw ones, where  $\beta$  is the angle between the main direction of the dislocation line and the diffraction vector ( $S$ ). This makes it possible to divide the types of dislocations – “ $a$ ” and “ $c$ ” (“ $c+a$ ”) – in structure of hcp metals during the analysis of a wide number of experimental lines. In this case, the experimental parameter  $\varepsilon_0$  is divided into components  $\varepsilon_{0a}$  and  $\varepsilon_{0c}$  according both to the types of edge dislocations and to 3-time dimension of the object. As a result, the following orientation relationship used [4]:

$$\varepsilon_0(\alpha) = \varepsilon_{0a} \sin^2 \alpha + \varepsilon_{0c1} + \varepsilon_{0c2} \cos^2 \alpha, \quad (2)$$

wherein  $\alpha$  is the angle between the direction of X-ray diffraction and the crystallographic direction [0002];  $\varepsilon_{0a}$  is the distortion parameter for the “ $a$ ”-dislocations of prismatic slip;  $\varepsilon_{0c1,2}$  are those for two orthogonal directions of “ $a$ ”-dislocations along the basal plane.

If the sample is a plate and X-ray measurements undertaken only from its surface, it remains to consider these two parameters are equal. As a result, the density of dislocations (of edge type) defined as a combination of its three partial components  $\rho_j$  calculated by three according parameters in formula (2):  $\rho_j = \pi \varepsilon_{0j}^2 / b_j^2$  [3]. Determination  $\varepsilon_0$  parameter associated with another practical feature of the method.

This feature is satisfactory accuracy of X-ray profile models simulated by convolution of distribution  $f(q)$  with the Gaussian function, where the latter of which shows the effect of random strain in dimension of grains (intergranular strain). Speaking more specifically, by such convolution, as shown, it can be quite accurately modeled the Voigt function, which widely used for approximation of X-ray lines during phase-structural studies. As a result, the parameter  $\varepsilon_0$  (2) can be determined per the half-width ( $w_C$ ) of a Voigt function component, which approximate diffraction on distortion by form of the Cauchy function  $C(h)$ :  $\varepsilon_0 \approx 1.7w_C$  [1, 3].

The problem is that all methodical calculations actually received only in approach of isotropic elasticity. In particular, it was shown that under these conditions the parameter  $\varepsilon_0$  for a fixed edge dislocation direction is not depend on orientations of the Burgers vector. It remains unclear how the anisotropy of parameters of crystalline medium elasticity, what is typical for hcp metals and alloys, affects the calculation result. The purpose of this work is to determine the nature and extent of effect of such anisotropy on the function and parameters of distribution of dislocation distortion. It is supposed for this to repeat the entire sequence of calculations including this factor.

### FORMULATION OF THE TASK

To dislocations, oriented in the direction of the axis “ $c$ ” of hcp crystal (they can be either edge or screw ones), this problem does not concern since they accept the maximum symmetry inherent to hcp crystal lattice. Effect of the anisotropy will thus reduce to dislocations lying in the basal plane. In this case, we consider the edge “ $c$ ”-component dislocations, in particular “ $c$ ”-type edge dislocation entirely. It differs from “ $a$ ”-type ones of prismatic slipping by presence of biaxial anisotropy in orthogonal cross section, i.e. in a prismatic plane of hcp lattice.

In the isotropic-continuum approach of determining of displacement field  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  of atoms, conditions of elastic equilibrium are reduced to equations  $\text{div} \mathbf{u} = |\text{rot} \mathbf{u}| = 0$ . This provide for elastic deformations  $\varepsilon_{ij} = \partial u_j / \partial x_i$  the following expressions:  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ ;  $\Sigma \varepsilon_{ii} = 0$ . In the case of anisotropic elastic parameters one should replace the displacements  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  onto stresses  $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r})$ :  $\text{div} \boldsymbol{\sigma} = |\text{rot} \boldsymbol{\sigma}| = 0$  [5]. As a result, it is reduced to the expressions –  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ;  $\Sigma \sigma_{ii} = 0$ , where  $i, j = 1; 3$  - designation, respectively, the coordinates  $x$  and  $y$  where first one varies along the basal plane of the crystal lattice, and the second one does along the “ $c$ ”-axis.

These conditions are specifically expressed in the following form:

$$\Sigma \sigma_{ii} = \sigma_{11} + \sigma_{33} = (C_{11} \varepsilon_{11} + C_{13} \varepsilon_{33}) + (C_{33} \varepsilon_{33} + C_{31} \varepsilon_{11}) = (C_{11} + C_{13}) \varepsilon_{11} + (C_{13} + C_{33}) \varepsilon_{33} = 0, \quad (3)$$

$$\sigma_{ij} - \sigma_{ji} = 0 \rightarrow C_{44} (\varepsilon_{13} - \varepsilon_{31}) = 0 \quad (4)$$

wherein  $C_{ij}$  are the elastic modules with indices corresponding to the accepted notation;  $C_{44}$  is the shear modulus.

Thus, it may be noted that in the constancy of mathematical presentation of the conditions of equilibrium, the elastic parameters anisotropy changes their object in limits of linear transformations. As in the original task, let the Burgers vector  $\mathbf{b}$  is directed along the “c”-axis of crystal cell, i.e. along the  $y$  (see figure). Then in general, principles of transformation will be reduced to the following:

- according to the equations (4), the condition for shear strain retains the same as for the case of isotropy –  $\varepsilon_{31} = \varepsilon_{13}$ ;
- because of the immutability of the Burgers vector, changing along its direction ( $y$  or “c”-axis) by the anisotropy effect would formally be absent;
- thus, the transformations will only be along the direction  $x$ , and the corresponding rate would be defined by the ratio between  $\varepsilon_{ii}$  in the equation (3).

As a result, the required field of elastic displacements of atoms –  $\mathbf{u}(\mathbf{r}) = u_x \mathbf{i} + u_y \mathbf{j}$  ( $\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j}$ ) – can be defined from the solution that obtained in terms of isotropy –  $\mathbf{u}_0(\mathbf{r}_0)$ , – by the following transformations:

$$\bar{u}(\bar{\mathbf{r}}) = u_x(x, y)\bar{\mathbf{i}} + u_y(x, y)\bar{\mathbf{j}} = ku_{0x}(\bar{\mathbf{r}}_0)\bar{\mathbf{i}} + u_{0y}(\bar{\mathbf{r}}_0)\bar{\mathbf{j}}; \quad \bar{\mathbf{r}}_0 = x_0\bar{\mathbf{i}} + y_0\bar{\mathbf{j}} = kx\bar{\mathbf{i}} + y\bar{\mathbf{j}}, \quad (5)$$

where the anisotropy appears at  $k \neq 1$ .

In this way it is supposed to build a model of the field of atoms displacements in neighborhood of an edge dislocation (of type “c”) under the elastic anisotropy options. Details of implementation of these options after the transformations (5) will be seen below.

### CALCULATION RESULTS AND THEIR ANALYSIS

According to previous calculations [1, 2], the field of atomic displacements  $\mathbf{u}_0(\mathbf{r}_0) = u_{0x}\mathbf{i} + u_{0y}\mathbf{j}$  in neighborhood of an edge dislocation was defined through assignment, in the initially adopted coordinates  $(x_0, y_0)$ , a function of complex variable  $W(z) = (b/2\pi)[\ln z - z^2/2R_0]$  expressed in this case as follows:  $W = -u_{0x} + u_{0y}i$  ( $z = x_0 + y_0i$ ). Here  $R_0$  is the radius of boundary of the observed neighborhood ( $x_0^2 + y_0^2 \leq R_0^2$ ), on which the normal distortion along the survey direction is taken as zero, as dictated by the general principle of constructing the model. Accounting the feature of linear transformations, as assigned by the expressions (5), it is possible to represent the formula for the displacements of atoms in this neighborhood in the following form:

$$u_y = u_{0y} = \frac{b}{2\pi} \left( \arctan \frac{y}{kx} - \frac{kxy}{R_0^2} \right); \quad u_x = ku_{0x} = -\frac{bk}{4\pi} \left[ \ln(k^2x^2 + y^2) - \frac{k^2x^2 - y^2}{R_0^2} \right]. \quad (6)$$

Along the semiaxis  $x > 0$  as a result of these transformations, a slit with width  $b$  is retained, that related to the  $2\pi$ -periodicity of the arctangent. According to the formulas (6), a distortion tensor in the plane  $(x, y)$  is taken the following form:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} \end{pmatrix} = \frac{bk}{2\pi} \left[ \frac{1}{k^2x^2 + y^2} \begin{pmatrix} -k^2x & -y \\ -y & x \end{pmatrix} + \frac{1}{R_0^2} \begin{pmatrix} k^2x & -y \\ -y & -x \end{pmatrix} \right]. \quad (7)$$

According to the equation (3), the factor  $k$  may be determined from the ratio of the diagonal elements of the matrix (7):

$$k = \sqrt{\frac{C_{13} + C_{33}}{C_{11} + C_{13}}}. \quad (8)$$

The following figure shows schematically the distortion of the crystal lattice in the neighborhood of an edge dislocation in the isotropy conditions ( $k = 1$ ) and with the anisotropy coefficient  $k = 2$ .



Fig. Illustration of distorted neighborhood of an edge dislocation at both isotropic elastic parameters (left part) and anisotropic those with a factor of  $k = 2$  (right part;  $b$  – Burgers vector).

It makes sense to introduce a dimensionless quantities system:  $s = y/R_0$ ;  $t = kx/R_0$ ;  $q = \varepsilon/\varepsilon_{00}$  ( $\varepsilon_{00} = b/\pi R_0$ ). Then for  $\varepsilon = \varepsilon_{ii}$  the formula (7) will acquire the following view:

$$q_y = \frac{\varepsilon_{yy}}{\varepsilon_{00}} = \frac{t}{2} \left[ \frac{1}{t^2 + s^2} - 1 \right]; \quad q_x = \frac{\varepsilon_{xx}}{\varepsilon_{00}} = \frac{k^2 t}{2} \left[ \frac{1}{t^2 + s^2} - 1 \right]. \quad (9)$$

Let us leave out the repetition of the process of calculating the distribution of  $f(q)$ , referring to the previous results and limiting by formulas (9). It should be noted that in the first formula, the anisotropy coefficient  $k$  is really absent. In other words, this formula also relates to a case of isotropy, and the dislocation distortion parameter in this direction, i.e. along the Burgers vector, remains without changes:  $\varepsilon_0 = \varepsilon_{00} = b/\pi R$  (where the  $R$  is the real radius of the neighborhood border), seeing in this case it would be  $R = R_y = R_0$ .

If direction of the  $x$ -axis is oriented along survey, the dislocation parameter  $\varepsilon_0$  is dependent on  $k$ . Thus, according to the second equation (9),  $\varepsilon_0 = \varepsilon_{00} k^2 = bk/\pi R$ , taking account in this case  $R = R_x = R_0/k$ .

If at last to return to the formula (2), where  $\varepsilon_0(\alpha)$  is the dependency has modeled on the basis of experimental data, the value  $\varepsilon_{0c1}$ , that corresponding to “ $c$ ”-dislocation lying in the plane of diffraction, may be thus determined with adjusting of following view:

$$\varepsilon_{0c1} = (b_c/\pi R_c) (k \sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha), \quad (10)$$

In the adopted orientation of coordinates, for the second orthogonal component “ $c$ ”-dislocation,  $x$ -axis lies in the plane of diffraction. Consequently  $\varepsilon_{xx}$  distortion do not appear, and thus  $\varepsilon_{0c2} = b_c/\pi R_c$ .

Table

Elastic modules (GPa) [6] and the anisotropy coefficients  $k$  (8) for several HCP metals

Element	$C_{11}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$k$
Be	292.3	14.0	336.4	1.070
Mg	63.5	21.7	66.5	1.017
Ti	162.4	69.0	180.7	1.039
Zr	143.4	65.3	164.8	1.050
Hf	181.1	66.1	196.9	1.032

The Table presents data on the elastic modules of some metals with hcp lattice, and the anisotropy coefficients  $k$  calculated by the formula (8). According to these and to formula (10), accounting of the elastic modules anisotropy in this task is reduced to introduction of small adjustments to the formula (2). For the real level of accuracy, these corrections may be considered negligible, especially if to account a real variety of orientations of the grains in materials.

## CONCLUSION

In general terms, a principle of accounting the anisotropy of the elastic moduli in calculation the two-dimensional elastic-equilibrium field of atomic displacements in distorted microregions of crystals with hcp lattice has been defined. This principle is reduced to definition of certain anisotropy parameter, which leads to the "biaxial" linear transformation of the displacement field and its coordinates starting from the options of isotropy.

Modified recalculation of the field of elastic atomic displacements and distribution parameters of crystal lattice distortion in neighborhood of an edge dislocation has been carried out using the defined anisotropy parameter.

This anisotropy parameter has been determined for several hcp metals used in nuclear technology. The calculation result shows that accounting the anisotropy in determination both the dislocation distortion parameters of the crystal lattice and dislocation densities is reduced to small corrections, and in many cases such tasks may be confined by the option of isotropy.

## REFERENCES

1. Malykhin D.G. X-ray method for the analysis of the dislocation structure in HCP metals // *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser.: Vacuum, pure metals, superconductors.* – 2014. – No.1 (89). – P. 56-59.
2. Malykhin D.G., Kornyeveva V.V., Starolat M.P. Calculation of X-ray diffraction of the field distortion of edge dislocations // *The Journal of Kharkiv National University, physical series “Nuclei, Particles, Fields”.* – 2009. – No.845. – Iss.1(41). – P.77-81.
3. Malykhin D.G., Kornyeveva V.V. Determination of dislocation density by X-ray analysis of microdistortions in a polycrystalline materials // *The Journal of Kharkiv National University, physical series “Nuclei, Particles, Fields”.* – 2010. – No.887. – Iss.1(45). – P.115-117.
4. Malykhin D.G., Kornyeveva V.V., Gritsyna V.M., Chernyayeva et al. X-ray studies of heat treatment preliminary steps on texture and microstructure of quenched alloy Zr-2.5Nb // *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser.: Vacuum, pure metals, superconductors.* – 2009. – No.6. – P. 236 - 244.
5. Landau L.D., Lifshitz E.M., *Teoreticheskaja fizika. T.VII. The theory of elasticity.* – 4th ed. – Moscow: Nauka, 1987. – 248 p.
6. *Svoistva elementov. Part 1: Physical properties. Handbook.* Ed. Corr. Member of Ukrainian Academy of Sciences G.V. Samsonov. 2-nd ed. – Moscow: Metallurgy, 1976. – 600 p.

PACS: 81.70.Bt

## REGULARITIES OF INVESTIGATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF TVEL COVERS FROM ZR-1%NB ALLOYS IN LONGITUDINAL AND TRANSVERSE DIRECTIONS

L.S. Ozhigov, V.I. Savchenko, A.S. Mitrofanov,  
Y.A. Krainyuk, S.V. Shramchenko, P.N. Vjugov, A.P. Redkina

*NSC "Kharkov Institute of Physics and Technology"*

*1, Akademicheskaya st., Kharkov, Ukraine, 61108*

*E-mail: ozhigov@kipt.kharkov.ua*

Received September 26, 2016

There is presented results of mechanical properties testing of different type samples from TVEL tubes from Zr-1%Nb alloy. Held investigations with samples tension in tube type and modified samples, shape and dimensions of that are similar with such parameters of ring samples. Held comparison of mechanical properties in longitudinal and transverse directions at standard and modified samples. Notified significant differences of mechanical properties, mostly, relative lengthening ( $\delta\%$ ) at testing of modified samples, and also with testing of ring samples with using deformation at cone insertion, in comparison with deformation in axis direction at 2 supports.

**KEY WORDS:** mechanical testings, TVEL-tube samples, comparison of mechanical properties in longitudinal and transverse directions

### ОСОБЛИВОСТІ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОБОЛОНОК ТВЕЛ ЗІ СПЛАВУ ZR-1%NB У ПОЗДОВЖНЬОМУ І ПОПЕРЕЧНОМУ НАПРЯМКУ

Л.С. Ожигів, В.І. Савченко, А.С. Митрофанов, Є.О. Крайнюк,  
С.В. Шрамченко, П.М. В'югов, Г.П. Редкіна

*Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»*

*Україна, 61108, м. Харків, вул. Академічна, 1*

Приведені результати дослідження механічних властивостей зразків різного типу із твельних труб Zr-1%Nb сплаву. Проведені дослідження при розтягуванні зразків-патрубок і модифікованих зразків, виготовлених із патрубків, форма та розміри робочої частини котрих аналогічна відповідним параметрам кільцевих зразків. Проведено порівняння механічних властивостей у поздовжньому та поперечному напрямках на стандартних і модифікованих зразках. Відмічені значні відхилення механічних властивостей, особливо відносного подовження ( $\delta\%$ ) при дослідженні модифікованих зразків, а також при дослідженні кільцевих зразків з використанням деформації на конусних вставках при зрівнянні з деформацією у осьовому напрямку на двох опорах.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** механічні дослідження, зразки із твельних трубок, порівняння механічних властивостей у поздовжньому і поперечному напрямку

### ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛ ИЗ ZR-1%NB СПЛАВА В ПРОДОЛЬНОМ И ПОПЕРЕЧНОМ НАПРАВЛЕНИИ

Л.С. Ожигов, В.И. Савченко, А.С. Митрофанов, Е.А. Крайнюк,  
С.В. Шрамченко, П.Н. Вьюгов, А.П. Редкина

*Национальный Научный центр «Харьковский физико-технический институт»*

*Украина, 61108, г. Харьков, ул. Академическая, 1*

Представлены результаты исследования механических свойств образцов различного типа из твельных труб из Zr-1%Nb сплава. Проведены испытания при растяжении образцов в виде патрубка и модифицированных образцов, изготовленных из патрубков, форма и размеры рабочей части которых аналогична соответствующим параметрам кольцевых образцов. Проведено сравнение механических свойств в продольном и поперечном направлении на стандартных и модифицированных образцах. Отмечены значительные отличия механических свойств, особенно относительного удлинения ( $\delta\%$ ) при испытаниях модифицированных образцов, а также при испытаниях кольцевых образцов с применением деформации на конусных вставках, по сравнению с деформацией в осевом направлении на двух опорах.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** механические испытания, образцы из твельных трубок, сравнение механических свойств в продольном и поперечном направлении

Для определения механических характеристик труб в поперечном направлении существуют различные методики, однако до настоящего времени единый подход или универсальная методика отсутствуют. Известные ГОСТы бывшего СССР не полностью отражают такую важную характеристику, как пластичность труб в поперечном направлении. Это приводит к трудностям при испытаниях труб и определении их свойств, в частности, пластичности кольцевых образцов в поперечном направлении. Цель работы – разработка методов контроля механических свойств оболочек твелов.

Один из наиболее распространённых способов испытания кольцевых образцов – испытание колец на растяжение двумя жёсткими полудисковыми опорами. Его преимущества – простота, точность определения

основных механических характеристик  $\sigma, \sigma_0, \delta_k$  при различных температурах и др. К недостаткам можно отнести неравномерность распределения деформации по периметру в результате её заторможенности на опорах и дополнительное деформирование кольцевого образца, вызванное его трансформацией в эллипс, что особенно характерно для пластичных материалов. В связи с этим применяются опоры различного диаметра, причём без достаточного обоснования выбора их размеров. Некоторые исследователи отмечают, что диаметр опор влияет как на процесс деформирования кольца, так и на коэффициент  $k$  при определении расчётной длины образца  $l_0$  по уравнению:

$$l_0 = (\pi/2)(D_{cp} - kD_3), \quad (1)$$

где  $D_{cp}$  – средний диаметр трубы;  $k$  – коэффициент,  $k = 0,85$ ;  $D_3$  – диаметр опоры.

При определении механических характеристик труб  $\varnothing 9,15 \times 7,72$  мм из циркониевого сплава Э-110 применялись кольцевые образцы шириной 2,8 мм и полудисковые опоры диаметром  $D_3 = 4$  мм. Расчётная длина  $l_0$  вычислялась по формуле (1). Значение коэффициента  $k = 0,85$  выбиралось исходя из соотношения  $l_0 = 5,65 \sqrt{S_0}$ , где  $S_0$  – площадь поперечного сечения образца. Однако, чёткого обоснования для выбора  $D_3$  не приведено.

Расчётная длина  $l_0$  кольцевых образцов ( $\varnothing 9,15 \times 7,72 \times 2,8$  мм) из циркониевого сплава КТЦ-110 определялась по формуле

$$l_0 = \pi d / 8, \quad (2)$$

где  $d$  – внутренний диаметр трубы.

Зависимость (2) получена для пластичных материалов на основании данных теоретических и экспериментальных исследований, включающих: решение в упругой постановке задачи о растяжении анизотропного кольца двумя жесткими полудисками; исследование закономерностей распределения пластических деформаций по окружности кольцевого образца и определение расчётно-экспериментальным путём зависимости между линейным перемещением активного захвата испытательной машины и окружной деформацией кольцевого образца. Значение  $D_3 = 7,7$  мм выбирается из условия сопряжения внутренней поверхности кольца с наружной поверхностью опорного полудиска по скользящей посадке. Это обеспечивает минимальную трансформацию кольцевого образца в эллипс на начальной стадии упругопластического деформирования и уменьшение вследствие этого погрешностей при определении механических характеристик [2].

Зарубежные исследователи для определения расчётной длины образца используют выражение

$$l_0 = \pi D / 5, \quad (3)$$

где  $D$  – наружный диаметр кольца.

Выражение (3) получено исходя из предположения, что основная деформация кольцевого образца сконцентрирована на  $1/5$  длины его окружности.

В то же время экспериментальные исследования показали, что при деформировании кольцевого образца из циркониевого сплава происходит его трансформация в эллипс, и процесс разрушения локализуется на прямолинейных участках, к которым могут быть применены требования ГОСТ 1497-84, согласно которому расчётная длина образца определяется по соотношению

$$l_0 = 5,65 \sqrt{S_0}. \quad (4)$$

При определении условной расчётной длины образца  $l_0$  по различным методикам [1-5] получены существенно отличающиеся результаты для относительного удлинения  $\delta_k$ , находящиеся в пределах от 15,1 до 39,6 %.

Поэтому при расчёте  $l_0$  более целесообразно использовать уравнение, предусмотренное ГОСТом [7],  $l_0 = 5,65 \sqrt{S_0} \sqrt{S_0}$ , или руководствоваться требованиями ОИ 001.[3]

В связи с разработкой в Украине технологии производства труб-оболочек твэлов из циркониевых сплавов и необходимостью получения сопоставимых результатов испытаний по заданию Министерства энергетики в Государственном трубном институте разработана и согласована с Национальным научным центром «Харьковский физико-технический институт» первая редакция отраслевой методики определения механических свойств кольцевых образцов из циркониевых сплавов. Для труб размером  $\varnothing 9,15 \times 7,72$  мм методика разработана на основе ОИ 001.325-91 [3] и ГОСТ [7].

### МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При исследовании механических свойств тонкостенных трубок для оболочек ТВЭЛ из сплавов Zr-1%Nb в продольном и поперечном направлении обычно применяются две различные методики, в частности, в продольном направлении испытания проводятся на патрубках по ГОСТ 1008-80 [1], а в поперечном направлении на кольцевых образцах по ДСТУ 2528-94 или по ОИ 001.325-91 [2, 3].

В течение длительного времени эти методики совершенствовались и дополнялись [4], однако, существуют некоторые условности, которые затрудняют однозначное определение и сравнение механических свойств, особенно пластичности трубок в продольном и поперечном направлении.

При сравнении результатов исследования пластичности трубок необходимо учитывать ряд факторов, влияющих на результат. При испытании образцов-патрубок в продольном направлении в соответствии с ГОСТ [1] расчетная длина  $l_0^{\parallel} = 25$  мм, а при испытании кольцевых образцов в поперечном направлении расчетная длина  $l_0^{\perp} = 8,0$  мм [2, 3]. Поэтому при сохранении остальных условий испытаний одинаковыми целесообразно применение модифицированных образцов из трубок для продольных испытаний с одинаковой расчетной длиной и формой с кольцевыми образцами. Для достижения этой цели необходимо для продольных испытаний использовать модифицированные образцы, изготовленные из патрубков твэльных трубок, приведенных на рис. 1.



Рис.1 Образцы (верхний – после испытаний, нижний – до испытаний).

В таком случае для “продольных” и “поперечных” испытаний сохраняются одинаковые условия формы и размеров рабочей части образцов, а именно –  $l_0^{\parallel} = l_0^{\perp} = 8,0$  мм, и ширина рабочей части образцов одинакова  $b_0^{\parallel} = b_0^{\perp} = 2,8$  мм, в соответствии с требованиями ДСТУ 2528-94 [2, 3] для кольцевых образцов.

Применение модифицированных образцов имеет ряд преимуществ при сравнении механических свойств твэльных трубок в продольном и поперечном направлении, и кроме того такие образцы имеют рабочую длину близкую к расчетной длине  $l_0$ , что особенно важно при испытании влияния покрытий и облученных образцов. Дополнительно необходимо отметить особенности при испытаниях твэльных трубок в поперечном направлении на кольцевых образцах, в соответствии с требованиями [1-3]. Эти испытания проводятся длительное время и многократно подвергались усовершенствованиям, однако главная “условность” до сих пор существует и заключается в том, что кольцевой образец – только начальная форма образца, а при одноосном растяжении на полудисковых опорах кольцо деформируется до вытянутой “петли” с прямолинейными боковыми сегментами шириной 2,8 мм и длиной ~ 10 мм, из которых 8 мм составляет расчетная длина по [1-3], т.е. фактически деформация растяжением происходит на выпрямленных боковых участках исходного кольцевого образца и отличается от деформации твэльной трубки в тангенциальном направлении в рабочих условиях.

С целью приближения вида деформации к реальным условиям деформация кольцевого образца нами производилась с применением конусной вставки [5]. В этой работе проведено сравнение испытаний кольцевых образцов на полудисковых опорах [6] и с применением конуса. Испытания показали, что относительное удлинение  $\delta_s\%$  при деформации на конусной вставке значительно превышает удлинение при осевом растяжении кольцевого образца на полудисковых опорах (таблица 1).

Таблица 1.

Относительное удлинение при разных методиках.

Температура испытаний	Относительное удлинение, $\delta\%$	
	Растяжение кольцевых образцов на конусе	Растяжение кольцевых образцов на двух опорах
20°C	41%	24%
350°C	64%	36-41%

С целью исключения отмеченных недостатков при испытании образцов из твэльных трубок в продольном

и поперечном направлении в настоящей работе проведены испытания модифицированных образцов и патрубков при растяжении в продольном направлении. Из одной твэльной трубки из Zr-%Nb сплава были изготовлены два вида образцов – обычные патрубки (по ГОСТ 10006-80) и модифицированные образцы, изготовленные электро-искровым способом. Испытания проводились на растяжение со скоростью 1 мм/мин на установке Instron-5581 при 20 °С. Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Механические свойства для различных типов образцов.

Образцы патрубки	Модифицированные образцы
$\sigma_B = 448$ МПа	$\sigma_B = 458$ МПа
$\sigma_{0.2} = 248$ МПа	$\sigma_{0.2} = 339$ МПа
$\delta\% = 48\%$	$\delta\% = 30\%$

Сравнение механических свойств патрубков и модифицированных образцов для продольных испытаний показывает, что для модифицированных образцов предел прочности  $\sigma_B$  изменяется незначительно, а  $\sigma_{0.2}$  на 20% выше, и  $\delta$  на 18% ниже, чем для патрубка.

При сравнении механических свойств твэльных трубок в продольном и поперечном направлении по результатам испытания кольцевых образцов растяжением (на 2-х опорах) (таблица 1) с результатами испытания модифицированных образцов (таблица 2) ( $\sigma_B$  и  $\sigma_{0.2}$ ) почти не изменяются [6], а  $\delta$  (для продольного растяжения) на 6-7% выше, чем при растяжении кольцевых образцов.

Более значительное отличие пластичности ( $\delta\%$ ) отмечается при сравнении растяжения патрубка  $\delta^I = 48\%$  (таблица 2) и растяжении кольцевого образца в осевом направлении на 2-х опорах (по обычной методике), когда  $\delta^I = 23...24\%$  (таблица 1).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение результатов испытания механических свойств на различных образцах из тонкостенных твэльных трубок из Zr-1%Nb сплава показали, что применение образцов, изготовленных из патрубков с размерами и формой рабочей части аналогичный с кольцевыми образцами позволяет получать более корректные результаты, а применение конусных вставок при испытании кольцевых образцов, приближает результаты (особенно пластичности  $\delta\%$ ) к свойствам твэльной трубки в рабочих условиях.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. GOST 10006-80. Truby metallicheskie "Metod ispytaniya na rastjazhenie" [Metallic pipes "Method of tensile test]. (In Russian)
2. DSTU 2528-94. Raschety i ispytaniya na prochnost'. "Metod ispytaniya na rastjazhenie kol'cevyyh obrazcov v uslovijah nagreva" [Calculations and tests of strength. "The method of testing samples on the ring stretching under heat]. – 1994. – 12p. (In Russian)
3. OI № 001.325-91. Metodika vypolnenija ispytanij dlja opredelenija mehanicheskikh svojstv obrazcov ot trub po TU95.405-89 pri rastjazhenii. Otrasleyaja instrukcija [Methods of test for determining the mechanical properties of the samples from the pipes TU95.405-89 tensile. Industry guide] M. VNIINM, 1991. – 25 s. (In Russian)
4. Makarov O.Ju., Prokhorov V.I., et al. Improved measurement technigues for Zr1%Nb alloy claddings mechanical properties while simple ring specimens testing. Abstracts for VI Russian Conference for Reactor Material Science, Dimitrovgrad, September 11-15, 2000. (In Russian)
5. Ozhigov L.S., Mitrofanov A.S., Savchenko V.I., V'jugov P.N., Krajnjuk E.A. Opredelenie plastichnosti metallicheskih trub malyh diametrov v tangencial'nom napravlenii [Determination ductility metal tubes of small diameter in the tangential direction] // Zav. Lab. Diagnostika materialov. – 2014. – T.80. – No.3. – S. 60-62. (In Russian)
6. Azhazha V.M., Ozhigov L.S., Lavrinenko S.D., Savchenko V.I. Issledovanie mehanicheskikh harakteristik tvjel'nyh trubok iz splava Zr1%Nb ukrainskogo proizvodstva v prodol'nom i poperechnom napravlenii v intervale 20...700 °C" [Tvelnyh study of mechanical characteristics of tubes Zr1% Nb alloy Ukrainian production in longitudinal and transverse directions in the range of 20...700 °C]. i dr. // Trudy XIX Mezhdunarodnoj konferencii po fizike radiacionnyh javlenij i radiacionnomu materialovedeniju. – 6-11.IX.2010, s.190-191. (In Russian)
7. GOST 1497-84 Metally. Metody ispytanij na rastjazhenie [Metals. Tensile Test Methods]. (In Russian)

PACS: 52.55.Hc, 52.55.Fa, 07.55.Ge, 52.20.Dq, 91.25.Fd, 75.50.Bb

## ABOUT THE VALUES OF THE STRAY ENVIRONMENT FIELDS-TO-TOROIDAL-COIL MAGNETIC FIELD RATIO IN THE URAGAN-2M TORSATRON

G.G. Lesnyakov<sup>1</sup>, A.N. Shapoval<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Plasma Physics, National Science Center "Kharkiv Institute of Physics and Technology",  
1, Akademichna st., 61108, Kharkiv, Ukraine, Tel.: +38(057)335-64-37; Fax +38(057)335-26-64*

*e-mail: lesn@kipt.kharkov.ua*

Received August 31, 2016

The values of stray environment magnetic fields of the Uragan-2M torsatron have been determined using local magnetic sensors, and also, the electron beam injection in the additional toroidal magnetic field (16 coils, making up 60% to 76% of the total toroidal field). In the stationary toroidal magnetic field, the turns of the electron beam have been visualized by scanning the poloidal vacuum chamber cross-section with a luminescent rod. The measurements have made it possible to determine a decrease in the ratio of stray environment vertical magnetic fields to toroidal-coil magnetic field down to  $\tilde{b}_z/B_T \approx 1 \times 10^{-3}$  at magnetic fields  $B_T = 0.0225 - 0.15$  T, and also, to estimate the prospect of the ratio decrease to  $\tilde{b}_z/B_T \approx 1 \times 10^{-4}$  as the toroidal magnetic field increases up to  $B_T \geq 0.45$  T.

**KEYWORDS:** Stellarator, Torsatron, Tokamak, Magnetometer, Electron beam, Particle orbits, Magnetic surfaces, Stray environment magnetic fields, Environment magnetism, Nonmagnetic stainless steel

### ПРО СПІВВІДНОШЕННЯ ВЕЛИЧИН ОТОЧУЮЧИХ ПАРАЗИТНИХ ПОЛІВ ДО МАГНІТНОГО ПОЛЯ ТОРОЇДНИХ КОТУШОК В ТОРСАТРОНІ УРАГАН-2М

Г. Г. Лесняков<sup>1</sup>, А. М. Шаповал<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Інститут фізики плазми, Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут",  
61108, Харків, вул. Академічна, 1, Україна*

Величини розсіяних паразитних полів оточуючого середовища торсатрона Ураган-2М були визначені локальними магнітними датчиками, а також за допомогою інжекції електронного пучка в додаткове тороїдне магнітне поле (в магнітне поле 16 котушок, які утворюють від 60% до 76% сумарного тороїдного поля). Візуалізація обертів електронного пучка в стаціонарному тороїдному магнітному полі виконувалася скануванням полоїдного поперечного перерізу вакуумної камери за допомогою люмінесцентного стрижня. Виміри дали можливість визначити зменшення співвідношення величин оточуючих паразитних полів до магнітного поля тороїдних котушок до величини  $\tilde{b}_z/B_T \approx 1 \times 10^{-3}$  в магнітних полях  $B_T = 0.0225 - 0.15$  Т, а також оцінити перспективу зменшення співвідношення до  $\tilde{b}_z/B_T \approx 1 \times 10^{-4}$  в міру того, як магнітне поле збільшуватиметься до  $B_T \geq 0.45$  Т.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** стеларатор, торсатрон, токамак, магнітометр, електронний пучок, орбіти частинок, магнітні поверхні, паразитні магнітні поля, магнетизм оточуючого середовища, немагнітна нержавіюча сталь

### ОБ ОТНОШЕНИИ ВЕЛИЧИН ПАРАЗИТНЫХ ОКРУЖАЮЩИХ ПОЛЕЙ К МАГНИТНОМУ ПОЛЮ ТОРОИДАЛЬНЫХ КАТУШЕК В ТОРСАТРОНЕ УРАГАН-2М

Г. Г. Лесняков<sup>1</sup>, А. Н. Шаповал<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Інститут фізики плазми, Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут",  
61108, Харків, вул. Академічна, 1, Україна*

Величини рассеянных паразитных полей окружающей среды торсатрона Ураган-2М определены локальными магнитными датчиками, а также при помощи инъекции электронного пучка в дополнительное тороидальное магнитное поле (в магнитное поле 16 катушек, создающих от 60% до 76% суммарного тороидального поля). Визуализация оборотов электронного пучка в стационарном тороидальном магнитном поле выполнялась сканированием полоидального поперечного сечения вакуумной камеры при помощи люминесцентного стержня. Измерения дали возможность определить уменьшение отношения величин паразитных окружающих полей к магнитному полю тороидальных катушек до  $\tilde{b}_z/B_T \approx 1 \times 10^{-3}$  в магнитных полях  $B_T = 0.0225 - 0.15$  Т, а также, оценить перспективу уменьшения отношения до  $\tilde{b}_z/B_T \approx 1 \times 10^{-4}$  по мере того, как тороидальное магнитное поле увеличивается до  $B_T \geq 0.45$  Т.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** стелларатор, торсатрон, токамак, магнетометр, электронный пучок, орбиты частиц, магнитные поверхности, паразитные магнитные поля, магнетизм окружающей среды, немагнитная нержавеющей сталь

In toroidal nuclear fusion facilities the stray environment magnetic fields may have an appreciable effect on the quality of magnetic surfaces, e.g., see refs. [1-6]. The value of these fields is determined by many factors such as the assembling accuracy of the magnetic system and magnetization of coil casings, the load-bearing toroidal framework of helical windings, the elements of the toroidal vacuum chamber and diagnostics, under-installation structures, the reinforced concrete floor of the experimental hall, etc.

It is known that the efficiency of the magnetic confinement of plasma is sensitive to relative magnitude of the magnetic field disturbance  $\tilde{b}/B$ , where  $\tilde{b}$  is the toroidally averaged magnetic field disturbance, and  $B$  is a toroidal magnetic field, in which the plasma confines. Containing  $\tilde{b}/B$  to values low enough would lead to much higher energy confinement times. For example, the studies of [7] pointed out that the confinement time  $\tau$  in a device with  $\tilde{b}/B$  is characterized as  $\tau \sim (\tilde{b}/B)^{-2}$ . Therefore it is believed that the  $\tilde{b}/B$  ratio is one of the qualitative features of the

thermonuclear devices. However, it would be to keep in mind that the stochasticity of magnetic field lines which correlates with  $\tilde{b}/B$  is not necessarily catastrophic for the magnetic plasma confinement.

In the present work the values of the stray environment magnetic field in the Uragan-2M torsatron have been measured. When studying, the motion of a low-energy electron beam injected into the toroidal magnetic fields of values ranging from  $B_T = 0.0225$  to  $B_T = 0.1536$  T (the field on the geometric torus axis) the beam trajectories and deflection distances along toroidal transits were determined. On the basis of these data the value of the stray environment magnetic fields-to-toroidal-coil magnetic field ratio (the degree of magnetic disturbance) and its variation were found, and, thus, the evaluation was provided of the quality of an additional toroidal magnetic field and, in the whole, the quality of confinement toroidal magnetic field in the URAGAN-2M torsatron.

#### DESCRIPTION OF THE TORSATRON AND GENERAL FEATURES OF STRAY ENVIRONMENT FIELDS MEASURED WITH A FLUX-GATE METER SENSOR

The Uragan-2M torsatron with an additional toroidal magnetic field (major torus radius  $R = 1.7$  m, minor vacuum chamber radius  $a_{vc} = 0.34$  m) comprises: a helical winding with  $l = 2$  multipolarity and a number of magnetic field periods  $m = 4$ ; 16 coils of the additional toroidal magnetic field; 8 coils of compensating- and 4 coils of correcting vertical magnetic field. The helical winding is placed on the surface of load-bearing toroidal framework with the minor radius  $a_{pc} = 0.395$  m. A closed magnetic configuration with the helical winding cannot be made without an additional toroidal magnetic field. The part of the toroidal magnetic field of 16 coils in the total toroidal field of such torsatron can vary between 60% and 76% and it depends on the chosen structure of magnetic surface configuration.

The structure of embedded closed magnetic surfaces can be created in a wide range of operating modes [8-11]. Each operating mode is characterized by two parameters. The first parameter is the interrelation between helical toroidal magnetic field  $B_h$  and the additional toroidal magnetic field  $B_T$ ,  $K_\phi = B_h/(B_h + B_T) = 0.28-0.4$ , where  $(B_h + B_T) = B_0$  is the magnetic field on the geometric torus axis. The second parameter is the average vertical magnetic field  $\langle B_z \rangle / B_0$  on the geometric torus axis of the compensating/correcting coils that control the magnetic axis position.

The general arrangement of the toroidal device and experimental equipment is schematically represented in Fig. 1.

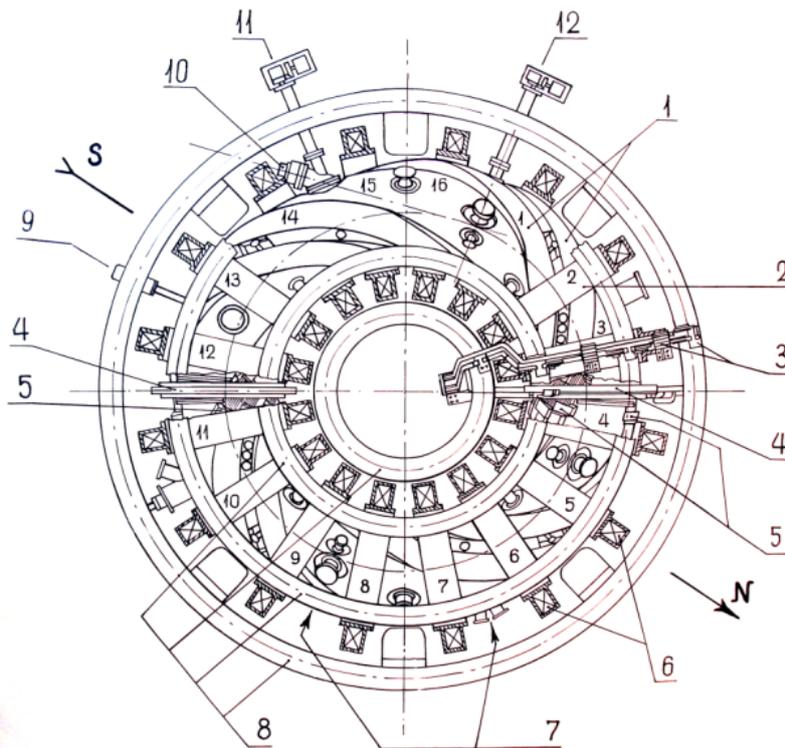


Fig. 1. Schematic of Uragan-2M – top view.

Experimental equipment of the device includes: 1 are the helical windings; 2, 6 are the coils in the casing and in section, respectively (16 toroidal field coils are labeled by small numbers); 3 are the current feeds, 4 are the bandage fastenings at the separation of the vacuum chamber and the helical winding into two moveable halves; 5 are the detachable joints of helical windings; 7 are the vacuum ports for measuring magnetic surfaces (2007, 2012 and 2014) by the scanning fluorescent rod mounted between coils Nos. 8-9, the butt-end glass to take the image of magnetic surfaces in the tangential direction (to the rod) is situated between coils Nos. 6-7; 8 are the 8 coils of compensating- and 4 coils

of correcting vertical magnetic field, **9** is the location of the electron gun during measurements, **10** is the butt-end glass window.

The value of stray environment magnetic fields around the installation is quite readily determined through local measurements using a flux-gate meter sensor placed, for instance, between the toroidal magnetic field coils. Similar measurements have been carried out in 1994 and 2014 on the minor radius,  $a_c=0.4075$  m, nearby the toroidal load-bearing framework of helical windings, Fig. 2.

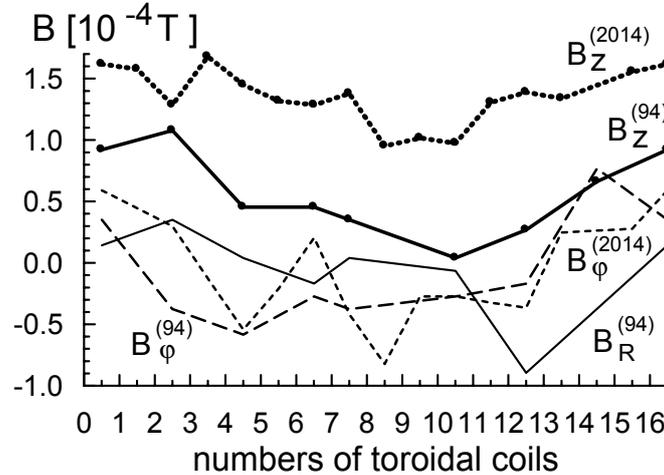


Fig. 2. Changes in the values of stray magnetic field components measured between the coils of the additional toroidal field in the equatorial plane of the Uragan-2M torsatron in 1994 and 2014.

**Results of flux-gate meter sensor measurements**

The stray magnetic fields were measured in the equatorial torus plane, Fig. 2:  $B_z$  is the component parallel to the major torus axis (perpendicular to the torus plane);  $B_\phi$  and  $B_R$  are the tangent and normal components directed to the outer torus circumference. Here, it should be noted that the average value  $B_R^{(94)} \approx -0.014 \times 10^{-4}$  T is very small. It turns out that  $B_R^{(2014)} \sim B_R^{(94)}$  and the behavior of these components is very similar. So, not to overload Fig. 2,  $B_R^{(2014)}$  is not shown in the figure. The average values of  $B_\phi^{(2014)} \approx -0.057 \times 10^{-4}$  T and  $B_\phi^{(94)} \approx -0.05 \times 10^{-4}$  T are close to each other, too. After years of torsatron operation, the value of  $B_\phi^{(2014)}$  changed insignificantly. During measurements, the  $B_\phi$  value changes its sign when the measurements go clockwise, following the numerical order of the toroidal coils, Fig. 1. At the beginning of the measurements,  $B_\phi$  shows concordance of signs with the geomagnetic field sign. Then  $B_\phi$  changes its sign, as it should be in the case of the torus pass-around by. The geomagnetic field direction is shown by S-N in Fig. 1. For the time interval between the above-mentioned years the average value of component  $B_z$  has increased by a factor of 2.4;  $B_z^{(2014)} \approx 1.354 \times 10^{-4}$  T and  $B_z^{(94)} \approx 0.57 \times 10^{-4}$  T. The length of stray magnetic field decay in the radial direction from the installation up to the geomagnetic field level ( $B_{z(g)}^{(2014)} \approx 0.45 \times 10^{-4}$  T) is  $\sim 4.5$  m.

The geomagnetic field in the experimental hall both before installation assembly and at the present time has the value ranging from  $B_g \approx 0.4 \times 10^{-4}$  T to  $B_g \approx 0.62 \times 10^{-4}$  T. In the experimental hall under the installation, there is no floor with a reinforcement bar. The principal reinforcement of the installation is located under the device, in the basement, much below the level floor of the experimental hall. Therefore, it is considered that the principal reinforcement and the reinforcement bar floor of the experimental hall practically little affect the stray magnetic fields of the device.

The structure of the toroidal magnetic field coils is according to the project. The accuracy and reliability of their fastening at the assembly of the device, as well as positive results of their power tests in a high toroidal magnetic field are well known for the maintenance Team of the Uragan-2M torsatron and for the authors of the given studies. Therefore, it is difficult for the authors even to surmise the presence of the toroidal coil shape distortion. Besides, additional preventive maintenance and control of the device give no grounds for that surmise.

So, the average value of the vertical stray magnetic field  $B_z^{(2014)} \approx 1.354 \times 10^{-4}$  T is a reference quantity in this study (at  $B_T = 0, B_0 = 0, B_h = 0, \langle B_z \rangle = 0$ ).

It should be noted that all the casings of magnetic system elements and installation components of new devices around the Uragan-2M torsatron are made of nonmagnetic stainless steel 12Cr18Ni10Ti, which has a low magnetic susceptibility [12],  $\leq 3$  in relative units. Also, as it has been indicated in paper [12], the magnetic susceptibility of such stainless-steel products, having the welding seams, can increase with their service life, in general, by an order of magnitude. In the LHD [13], the experimental result suggests the existence of another field error source in addition to the terrestrial magnetism, the influence of which increases with  $B_T$ . One of the candidate of the error field is the unsaturated ferromagnetic materials near the machine. Furthermore, the unsaturated ferromagnetic materials near the machine may also contribute to the estimate of the error field, e.g., the magnetic shield for the neutral beam injector and/or diagnostics, stainless steel deteriorated by welding, etc.

**MEASUREMENT OF STRAY ENVIRONMENT FIELDS USING THE ELECTRON BEAM**

The values of stray environment fields of the installation inside the vacuum chamber were also determined using the electron beam injection into the toroidal magnetic field,  $B_T$  (at  $B_0 = B_T, B_h = 0, \langle B_z \rangle = 0$ ). The magnetic field,  $B_T$ , is the field only from 16 coils with an internal radius of their casings  $a_c = 0.54$  m. The turns of the e-beam in the stationary toroidal magnetic field were visualized by scanning the poloidal vacuum chamber cross-section with a luminescent rod. The luminescent-rod scanning method [11,13-22] is very convenient and comparatively simple for performing the measurements of this sort. The scanning luminescent rod (pos.7, Fig. 1) was placed between the toroidal field coils Nos. 8-9, where the elliptic magnetic surfaces are vertical. The e-gun moving in the horizontal direction (pos.9, Fig. 1) was installed in the vacuum chamber between coils Nos. 12 and 13 to inject 40 – 50 eV electrons along the magnetic field lines. Previously, the authors have used this method to investigate the magnetic surfaces structure in the Uragan-2M torsatron under the total stationary toroidal magnetic field,  $B_0 = 0.1$  T, see e.g. refs. [11,19-22].

Note, that the measurement procedures using the e-beam, but only for the poloidal harmonics of disturbance fields, have been elaborated at stellarators in [1,2] and applied to several tokamaks [3-6]. By recording the e-beam footprint coordinates after each turn in any of the poloidal torus cross-section, it is possible to determine the geometric characteristics of the field under investigation. In refs. [2,3], the vector deflection field for disturbance fields from the installation structural parts has been first obtained by connecting the initial and end points of each turn of the electron beam. The toroidal e-beam drift (vertical and/or horizontal displacement for one toroidal turn)  $\frac{\Delta r(\Delta z, \Delta x)}{2\pi R} = \frac{\tilde{b}}{B_T}$  [1-6] integrally represents the disturbance level allowing us to determine the toroidally averaged disturbance field  $\tilde{b}$  and its ratio to the toroidal magnetic field, and to estimate its radial change.

**Results for electron beam measurements**

From trajectory recordings shown in Fig. 3, one can see that e-beams make 4 to 11 turns and are cut off by the HF antenna installed inside the vacuum volume. It is characteristic that the slope angle of radial displacements of turn footprints  $\theta$  (radian) = arc tangent( $\Delta z/\Delta x$ ) remains almost unchangeable,  $\theta \approx 0.77$  rad, as the beam start points are changing. Using the measured values of  $\Delta z$  and  $\Delta x$  for one turn of beam, it was found that  $\tilde{b}_z/B_T = 1 \times 10^{-3}$  ( $\tilde{b}_z = 1.345 \times 10^{-4}$  T) and  $\tilde{b}_x/B_T = 1.1 \times 10^{-3}$  ( $\tilde{b}_R = \tilde{b}_x = 1.49 \times 10^{-4}$  T). Since the measurements are performed in the toroidal magnetic field, it is more convenient to redefine the poloidal component  $\tilde{b}_x$  in the terms of the toroidal component  $\tilde{b}_R$ . The unchanging slope angle of radial displacements of turn footprints indicates that the field  $\tilde{b}_z$  is practically uniform in the toroidal vacuum chamber volume. In this magnetic field we have no way of extracting spatial harmonics from some other sources of perturbations, e.g., the induced distortion of magnetic coils shapes by the electromagnetic force, or the magnetization of devices installed around the Uragan-2M torsatron. The average slope angle of radial displacements of turn footprints includes the effect of the geomagnetic field. This field can be represented as the stray environment magnetic fields-to-toroidal-coil magnetic field ratio. At  $B_T = 0.1$  T we have  $B_g/B_T = (4-6) \times 10^{-4}$ , but at  $B_T = 0.5$  T the ratio is  $B_g/B_T = (0.8-1.2) \times 10^{-4}$ . Practically, the contribution of the geomagnetic field is always lower than the total value of the stray environment magnetic fields.

Figure 4 shows how the magnitudes of  $\Delta z$  and  $\Delta x$  are defined. It is essential to note that Fig. 4 also illustrates that the slope angle  $\theta$  of the beam drift footprint radial displacements in the direction along  $R$  in the torus equatorial plane decreases with the toroidal magnetic field increase.

For beam drift trajectories shown in Fig.4 the  $B_T, \tilde{b}_z, \tilde{b}_z/B_T, \tilde{b}_R, \tilde{b}_x/B_T$  values were determined, see the Table I.

Table I

The  $B_T, \tilde{b}_z, \tilde{b}_z/B_T, \tilde{b}_R, \tilde{b}_x/B_T$  values for beam drift trajectories shown in Fig.4

Beam drift trajectory number	$B_T, T$	$\tilde{b}_z, [10^{-4} T]$	$\tilde{b}_z/B_T$	$\tilde{b}_R, [10^{-4} T]$	$\tilde{b}_x/B_T$
2	0.0225	1.23-1.39	$(5.47-6.2) \times 10^{-3}$	0.394-0.43	$(1.75-1.93) \times 10^{-3}$
not shown in the figure	0.0678	1.29-1.43	$(1.9-2.11) \times 10^{-3}$	0.92-0.95	$(1.36-1.42) \times 10^{-3}$
3	0.1355	1.23-1.56	$(0.91-1.15) \times 10^{-3}$	1.32-1.346	$(9.8-9.9) \times 10^{-4}$
4	0.1536	1.39-1.6	$(0.9-1.05) \times 10^{-3}$	1.6-2.06	$(1.05-1.34) \times 10^{-3}$

The e-beam drift trajectories (Fig.4) show that the field lines of the resultant magnetic field look like spirals rotating in the direction of the major radius  $R$  increase. The spirals are formed under the action of the magnetic field vector components lying in the poloidal cross-section of the torus. The particularities of the spirals suggest some conclusions about the properties of the poloidal components  $\tilde{b}_z$  and  $\tilde{b}_R$ . The data show (Table I) that  $\tilde{b}_z$  weakly grows with  $B_T$  increase, and has the values very close to those that were determined with a flux-gate meter sensor. In

consequence of magnetization, the component  $\tilde{b}_R$  increases more than fourfold with  $B_T$  increase. The  $\tilde{b}_z/B_T$  and  $\tilde{b}_x/B_T$  values show the degree of magnetic disturbance at the toroidal magnetic field  $B_T$ . The observed constancy of the spiral slope angle points to constancy of  $\tilde{b}_z/\tilde{b}_R$  ratio value. The reduction of spiral trajectories pitch, when  $B_T$  increases, it is possible well to see on Fig.4 by comparing the trajectories 2 and 3. The correspondence of ratio  $\tilde{b}_x/B_T$  with spiral is determined in Table I. The ratio  $\tilde{b}_x/B_T$  defines spiral pitch. Principally, spiral pitch can be determined by the number of e-beam turns along the torus (by the number of spiral turns), which are packed on the length of the minor torus radius. Parallelism of spiral trajectories points to both the homogeneity of  $\tilde{b}_z$ , and a sufficiently high quality of the toroidal magnetic field, including its inverse proportionality to the torus major radius ( $B_T \sim 1/R$ ). In the case under consideration, because of a noticeable difference between the radius of the vacuum camera and the internal radius of the toroidal magnetic field coil casings ( $a_{vc} = 0.34 \text{ m} < a_{Tc} = 0.54 \text{ m}$ ), we can not, unfortunately, register the e-beam drift footprints in the vicinity of the toroidal magnetic field coil casings. As  $B_T$  increases and  $\tilde{b}_z/B_T$  decreases, the planes of spiral trajectories with small slope angles approach the plane surfaces that are parallel to the torus equatorial plane. With considerable increase in  $B_T$ , both  $\tilde{b}_z$  and  $\tilde{b}_R$  will show the magnetization saturation of the surrounding materials. If  $\tilde{b}_z/B_T$  becomes very small and approaches zero with the finite  $\tilde{b}_R/B_T$ , then, in principle, the spirals can be transformed into the plane spirals (the plane curves), which become parallel to the torus equatorial plane. The behaviour of such spirals (as an example of similar studies) is well substantiated by numerical simulations in the papers [23 (see Appendix A), 24 (see Fig.2c)].

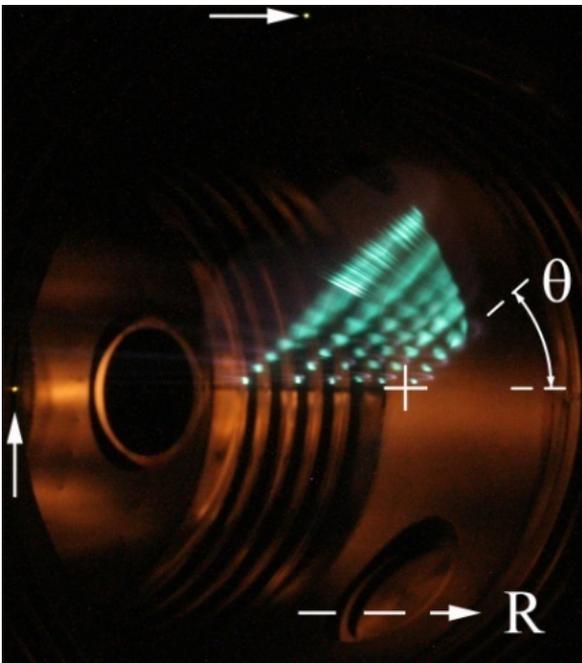


Fig. 3. The e-beam drift footprints in the toroidal magnetic field  $B_T = 0.1355 \text{ T}$  when changing the beam position along  $R$ .

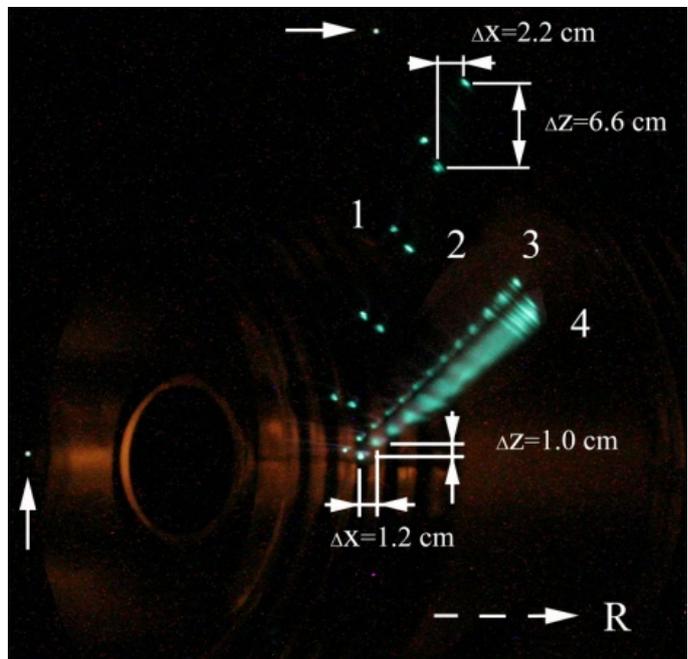


Fig. 4. The e-beam trajectories at different magnetic fields.

As is seen from the photo the start coordinates of the e-beam originate in the equatorial plane of the torus and move in the direction from the torus geometric axis (marked by +) inwards. The average slope angle for all e-beam drift trajectories is  $\theta \approx 0.77 \text{ rad}$ . A smeared image of the e-beam footprints is caused by  $\sim < 1\%$  fluctuations of the current in the field coils. The figure also shows two base points from LEDs (indicated by arrows) with the known distance between them. The LEDs were mounted in the measurement section on the inner surface of the vacuum chamber, in the equatorial torus plane on the inner circumference and at the top. The major torus radius is directed from left to right.

The trajectories 1 and 2, marked at Fig.4, were measured at  $B_T = 0.0225 \text{ T}$  (the beams have different starting points and are shown here as examples of the trajectories measured at more favorable conditions than for Fig. 3). The trajectory 2, measured at  $B_T = 0.0225 \text{ T}$ , and the trajectory 3, measured at  $B_T = 0.1355 \text{ T}$ , have one and same starting point of the e-beams. The trajectory 4 was measured at  $B_T = 0.1536 \text{ T}$ . At this field value the starting point of the e-beam was slightly changed because of some technical troubles that caused current fluctuations of the generator energizing the field coils.

Theoretically one can assert that the average angle  $\theta$  is equivalent to  $\tilde{b}_z/\tilde{b}_R$ . Using the measured slope angles of the beam drift trajectories, the function  $\theta = f(B_T)$  plotted in Fig. 5 predicts the saturation magnetization field and the prospect of  $\tilde{b}_z/B_T$  decrease as the toroidal magnetic field increases. As regards field  $\tilde{b}_R$ , a more exact determination of the disturbance and spiral trajectory pitch specified by magnetization field  $\tilde{b}_R$  is possible at  $B_T \sim 0.45 \text{ T}$ .

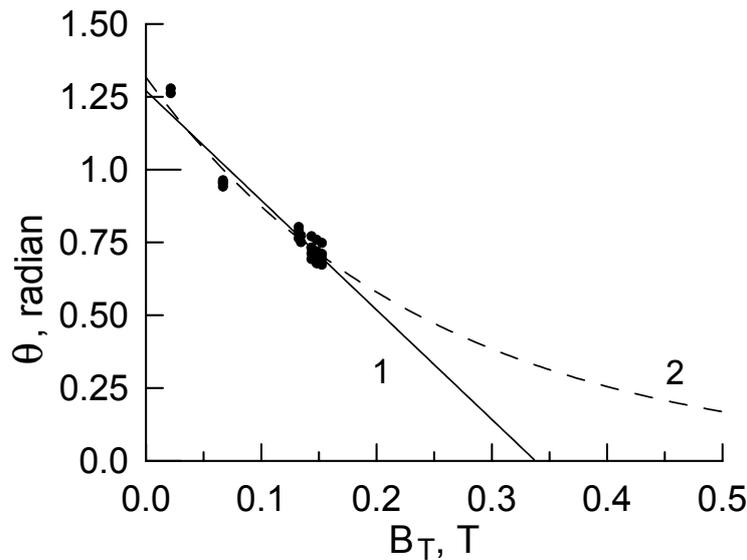


Fig. 5. The average slope angle of the electron beam trajectory  $\theta$  versus the toroidal magnetic field  $B_T$  (experimental data are marked with black points).

In fig. 5 straight line 1 is a linear extrapolation of the data until it intersects the  $B_T$  abscissa and curve 2 is an exponential extrapolation of data in the direction of the  $B_T$  abscissa.

The magnetic surfaces measurements in the Uragan-2M torsatron [9,11,19-22] have shown that the main resonances of rotational transform angles and magnetic islands with  $i/2\pi = 2/7, 1/3, 3/8, 2/5, 1/2, 4/9, 4/7, 4/6, 4/5$  result from both the helical winding detachments and the geometry of compensation-field coils. The values of the disturbances, which cause these resonances, are significant and exceed the disturbances, which can be induced by the additional toroidal magnetic field and the stray fields. Therefore, in the paper we present both the magnetic surface structure at the edge and the full magnetic surfaces structure at two modes of the configuration, when there are no islands of the above-specified resonances. It should be also noted that the Uragan-2M torsatron has a generally acceptable level of stray environment fields, since at  $B_0 = 0.1$  T high-quality closed magnetic surfaces have been measured, see Figs. 6 and 7.

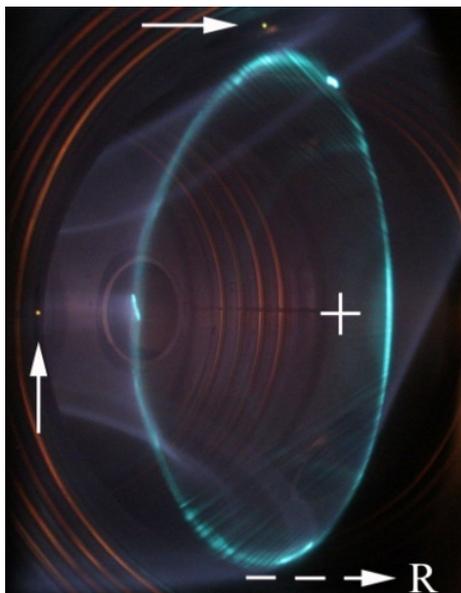


Fig. 6. The last closed magnetic surface with an average minor radius  $a = 0.2$  m.

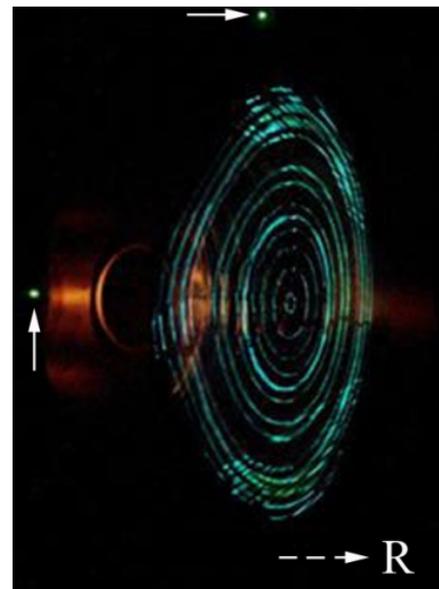


Fig. 7. The structure of the closed magnetic surfaces without magnetic island in the Uragan-2M torsatron

This mode of the magnetic configuration in the Uragan-2M torsatron (Fig.6) has the operating parameter  $K_\phi = 0.31$ , and  $B_0 = 0.1$  T (where  $B_T = 0.0691$  T and  $B_n = 0.0309$  T),  $(\langle B_z \rangle + \tilde{b}_z)/B_0 \approx 1.85\%$ ,  $i/2\pi(0) \approx 0.32$  and  $i/2\pi(a) \approx 0.415$ , the shift of the magnetic axis inward from the torus geometric axis (marked by +) is 5.7 cm.

As example, on fig.7 is shown the mode of the magnetic configuration with  $K_\phi = 0.295$ ,  $B_0 = 0.1$  T (where

$B_T = 0.0705$  T and  $B_h = 0.0295$  T),  $(\langle B_z \rangle + \tilde{b}_z)/B_0 \approx 1.8\%$ , the average radius of the last closed magnetic surface  $a \approx 0.166$  m,  $i/2\pi(0) \approx 0.31$  and  $i/2\pi(a) \approx 0.4$ , displacement of the magnetic axis inward from the geometrical axis of the torus is 4.7 cm.

### CONCLUSIONS

The results of local measurements with the use of a flux-gate meter sensor have shown that over the course of 20 years the average vertical component of stray environment fields has increased by a factor of 2.4, and near the load-bearing toroidal framework of the helical winding amounts  $B_z^{(2014)} \approx 1.354 \times 10^{-4}$  T. The stray environment field measurements carried out with an electron beam around the geometric axis of the toroidal vacuum chamber have given  $\tilde{b}_z$  to range from  $1.23 \times 10^{-4}$  T to  $1.6 \times 10^{-4}$  T. Comparison shows that the stray environment fields measured by the two methods have very close values.

For the fields with  $B_T = 0.1-0.15$  T the value of the stray environment field-to-toroidal-coil magnetic field ratio in the Uragan-2M torsatron is  $\tilde{b}_z/B_T \approx 1 \times 10^{-3}$ . For the magnetic fields with  $B_T$  between 0.0225 T and 0.1536 T, the increase of the  $\tilde{b}_R$  component of stray environment fields from  $0.4 \times 10^{-4}$  T up to  $1.6 \pm 2.06 \times 10^{-4}$  T was observed. This increase being most probably due to magnetization of welding seams in the coil casings. In spite of the fact that the field  $\tilde{b}_R$  grows, ratios  $\tilde{b}_z/B_T$  and  $\tilde{b}_R/B_T$  turn out to be close in values, e.g., at  $B_T = 0.1536$  T. According to the measurement data the ratio  $\tilde{b}_z/B_T$  decreases and, probably, will be reduced, as extrapolation shows, by an order of magnitude to  $\tilde{b}_z/B_T \approx 1 \times 10^{-4}$ , as the toroidal magnetic field increases up to  $B_T \geq 0.45$  T.

The measured stray environment field values, which have changed with increase in the operating field, point to a sufficiently high quality of the coil assembly for an additional toroidal magnetic field, and explain the constancy of the slope angle of the e-beam drift trajectories.

In addition, the present studies call attention researchers of similar subject, like study of magnetization of the Uragan-2M elements made from nonmagnetic stainless steel, such as casings of toroidal and compensating field coils, the load-bearing toroidal framework of helical windings, the toroidal vacuum chamber and diagnostics, over a long period of their operation in high magnetic fields. Out of the mentioned elements forming the torsatron, we identify only the coils for an additional magnetic field as a strong source of the magnetic disturbance, since they have larger (geometrical) dimensions and significant stainless steel mass, long-length weld seams of the casings, and they are located in immediate proximity to the toroidal vacuum chamber.

It has been shown that with the increase in the toroidal magnetic field  $B_T$ , a steady decrease of  $\tilde{b}_z/B_T$ ,  $\tilde{b}_R/B_T$  and the slope angle of e-beam drift trajectories, can serve as evidence of the reduction of the magnetic disturbances in the device.

Summation the stray uniform vertical field of the magnetization  $\tilde{b}_z$  and the field of magnetization  $\tilde{b}_R$  to the vertical magnetic field from 8 compensating coils  $\langle B_z \rangle$  does not cause noticeable disturbances of the Uragan-2M torsatron magnetic configuration.

### ACKNOWLEDGEMENT

The authors thank Dr. V.S. Voitsenya for the fruitful discussion and critical reading of the manuscript.

### REFERENCES

1. Popryadukhin A.P. Behavior of stellarator closed magnetic field lines in the presence of disturbances // Zh. Tekh. Fiz. [Sov. Phys. Tech. Phys.]-1964.-Vol.34.-No.4.-P.658-665 (in Russian).
2. Voronov G.S., Popryadukhin A.P. Experimental study of the disturbance effect on the helical magnetic field // Zh. Tekh. Fiz. [Sov. Phys. Tech. Phys.]-1964.-Vol.34.-No.10.-P.1786-1789 (in Russian).
3. Mal'tsev S.G., A.P. Popryadukhin A.P. Magnetic measurements in the tokamak with TO-2 divertor // Fiz. Plazmy [Sov. J. Plasma Phys.]-1988.-Vol.14.-No.7.-P.801-806 (in Russian).
4. Al'khimovich V.A., Akhtyrskii S.V., Babaev I.V., Belikov M.M., Berezovskii E.L., Bondarchuk E.N., et al. Physics Results of the Start up of the T-15 installation // Voprosy Atomnoj Nauki i Tekh. Ser.: Thermonucl. Fusion, M,-1998.-Issue 3.-P.3-17 (in Russian).
5. Neubauer F.H., Bohn F.H., Chudnovskij A., Giesen B., Heuttemann P., Lochter M. ANS Fusion Technol.-1997.-Vol.31.-P.154-158.
6. England A.C., Yoon S.W., Kim W.C., Lee D.K., Chung J., Lee K.D., et al. Tokamak field error measurements with an electron beam in KSTAR // Fusion Eng. Design.-2011.-Vol.86.-P.20-26.
7. Firpo M.-C. Microtearing turbulence: Magnetic braiding and disruption limit // Physics of Plasmas.-2015.-22.-122511; <http://dx.doi.org/10.1063/1.4938273>.
8. Bykov V. E., Georgievskij A. V., Demchenko V. V., Kuznetsov Yu. K., Litvinenko Yu. A., Longinov A. V., Pavlichenko O. S., Rudakov V. A., Stepanov K. N., Tolok V. T. URAGAN-2M: a torsatron with an additional toroidal field // Fusion Technology.-1990.-Vol.17.-P.140-147.
9. Pavlichenko O. S. for the U-2M group. First results from the "URAGAN-2M" torsatron // Plasma Phys. Control. Fusion.-1993.-Vol.35.-P.B223-B230.
10. Pavlichenko O. S. Status of "URAGAN-3M" and "URAGAN-2M" experiments // Stellarators and other helical confinement systems, 10-14 May 1993, Garching, Germany. A Collection of Papers Presented at the IAEA Technical Committee Meeting, IAEA, Vienna.-1993.-P.60-77.

11. Lesnyakov G.G., Pogozhev D.P., Kuznetsov Yu.K., et al. Studies of magnetic surfaces in the “Uragan-2M” torsatron // 23th EPS Conf. on Control. Fusion and Plasma Phys. (Kiev, 24-28 June, 1996). Contributed Papers, EPS.-1996.-Vol.20C.-Part II, b025.-P.547-550.
12. Azhazha V.M., Desnenko V.A., Ozhigov L.S., Azhazha Zh.S., Svechkarev I.V., Fedorchenko A.V. Using magnetic methods for investigations on the austenitic stainless steel structure evolution after long operation in the NPP power units // Probl. of Atomic Sci. and Technol. Ser.: Phys. Radiation Damages and Radiation Mater. Sci.-2009. (94). NCS KPTI, Kharkiv, Ukraine,-No.4-2.-P.241-246 (in Russian).
13. 13 Morisaki T., Shoji M., Masuzaki S., Sakakibara S., Yamada H., Komori A., Motojima O. and the LHD experimental group. Flux surface mapping in LHD // Proceedings of ITC/ISHW. -2007.
14. Hailer H., Massing J., Schuler F., et al. Studies the magnetic surfaces in the stellarator Wega // 14 EPS Conf. on Contr. Fusion and Plasma Phys. Madrid, 1987. Contributed Papers.-1987.-11 D.-Part I.-P.423-426.
15. Tou T.Y., Blackwell B.D., Sharp L.E. Magnetic field mapping using an image-intensifying fluorescent probe // Rev. Sci. Instrum.-1991.-Vol.62.-P.1149-1156.
16. Lesnyakov G.G., Volkov E.D., Georgievskij A.V., et al. Study of the magnetic configuration of  $l=3$  torsatron by the triode and the luminescent rod methods // Nuclear Fusion.-1992.-Vol.32.-P.2157-2176.
17. Jaenicke R., Ascasibar E., Grigull P., et al. Detailed investigation of the vacuum magnetic surfaces on the W7-AS stellarator // Nuclear Fusion.-1993.-Vol.33.-P.687-704.
18. Shats M.G., Rudakov D.L., Blackwell B.D., et al. Experimental investigation of the magnetic structure in the H-1 heliac // Nuclear Fusion.-1994.-Vol.34.-P.1653-1661.
19. Tereshin V.I., Beletskii A.A., Berezhnyj V.L., et al. First results of the renewed URAGAN-2M torsatron // 35<sup>th</sup> EPS Conf. on Plasma Phys (Hersonissos, 9-13 June 2008), ECA.-2008.-Vol.32.- P-1.061.
20. Gubarev S.P., Ermakov E.B., Lesnyakov G.G., et al. Measuring-controlling complex for investigating the magnetic surfaces of torsatron “Uragan-2M” // Probl. of Atomic Sci. and Technol. Ser.: Plasma Phys. (15), NCS KPTI, Kharkiv, Ukraine.-2009.-№.1 (59).-P.177-179 (in English).
21. Lesnyakov G.G., Shapoval A.N., Pavlichenko O.S. Feasibility of creating an island divertor in the Uragan-2M torsatron // Probl. of Atomic Sci. and Technol. Ser.: “Plasma Phys.”, Issue 18, NSC KPTI, Kharkov, Ukraine.-2012.-№.6.- (82).-34-37 (in English).
22. Lesnyakov G.G., Shapoval A.N., Gubarev S.P., et al. Magnetic surfaces of stellarator-mirror hybrid in the Uragan-2M torsatron // Probl. of Atomic Sci. and Technol. Ser.: “Plasma Phys.”, Issue 19. NSC KPTI, Kharkov, Ukraine.-2013.-№.1.- (83).-57-60 (in English).
23. Kotenko V.G. A special correcting winding for the  $l=2$  torsatron with split-type helical coils // Fusion Eng. Design.-2012.-Vol.87.-P.118-123.
24. Kotenko V.G. A special correcting winding for the  $l=2$  torsatron with internal splitting of helical coils // Probl. of Atomic Sci. and Technol. Ser.: Plasma Phys. Issue 19, NCS KPTI, Kharkov, Ukraine.-2013.-№.1 (83).-P.24-26 (in English); <http://vant.kipt.kharkov.ua>.

blank line)

(blank line)

**PACS:** Here you must specify PACS codes

(blank line)

## INSTRUCTIONS FOR PREPARING MANUSCRIPT (TITLE)

(blank line)

**N.N. Author<sup>1</sup>, N.N. Co-author(s)<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Affiliation*

<sup>2</sup>*Affiliation (if different from Authors affiliation)*

*e-mail: [corresponding\\_authors@mail.com](mailto:corresponding_authors@mail.com)*

Received January 14, 2016

(blank line)

Each paper must begin with an abstract. The abstract should be typed in the same manner as the body text (see below). Please note that these Instructions are typed just like the manuscripts should be. The abstract must have at least 1000 phonetic symbols, supplying general information about the achievements, and objectives of the paper, experimental technique, methods applied, significant results and conclusions. Page layout: the text should be printed on the paper A4 format, at least 3 pages, with margins of: Top - 3, Bottom, Left and Right - 2 cm. The abstract should be presented in English (only for foreign authors), Ukraine and Russian.

**KEYWORDS:** there, must, be, at least, 5 keywords

(blank line)

This is introduction section. This paper contains instructions for preparing the manuscripts. The text should be prepared in .doc format (using MS Word).

(blank line)

### INSTRUCTIONS

The text should be typed as follows:

- title: Times New Roman, 12 pt, ALL CAPS, bold, 1 spacing, centered;
- authors: name, initials and family names; Times New Roman, 12 pt, bold, 1 spacing, centered;
- affiliation(s): Times New Roman, 9 pt, italic, 1 spacing, centered;
- abstract: Times New Roman, 9 pt, 1 spacing, justified;
- body text: Times New Roman, 10 pt, 1 spacing, justified; paragraphs in sections should be indented right (tabulated) for 0.75 cm;
- section titles: Times New Roman, 10 pt, bold, 1 spacing, centered, without numbering, one line should be left, blank above section title;
- subsection titles: Times New Roman, 10 pt, bold, 1 spacing, centered, without numbering in accordance to the section (see below), one line should be left blank above subsection title;
- figure captions: width of the figure should be 85 or 170 mm, figures should be numbered (Fig. 1) and titled below figures using sentence format, Times New Roman, 9 pt, 1 spacing, centered (if one line) or justified (if more than one line); one line should be left blank below figure captions;
- table captions: width of the table should be 85 or 170 mm, tables should be numbered (Table 1.) and titled above tables using sentence format, Times New Roman, 10 pt, 1 spacing, centered (if one line) or justified (if more than one line), tables should be formatted with a single-line box around the outside border and single ruling lines between rows and columns; one line should be left blank below tables;
- equations: place equations centered, numbered in Arabic (1), flush right, equations should be specially prepared in MathType; one line should be left blank below and above equation.

(blank line)

### Additional instructions

Numerated figures and tables should be embedded in your text and placed after they are cited. Only black and white drawings and sharp photographs are acceptable. Letters in the figures should be 3 mm high. The figures should be presented in one of the following graphic formats: jpg, gif, pcx, bmp, tif.

(blank line)

### REFERENCES

Titles of journals, articles and author names in references should be given in Roman script. References should be numbered in the order of referring in the text, e.g. [1], [2-5], etc. Do not superscript your reference numbers. Cite references as in journal format. The full references should be listed in numerical order of citation in the text at the end of the paper (justified), Times New Roman, 9 pt, 1 spacing. References should be given in the following form:

#### *Journals*

1. Holzwarth G., Eckart G. Fluid-dynamical approximation for finite Fermi systems // Nucl. Phys. - 1979. - Vol. A325. - P.1-30.

#### *Books*

2. Bertsch G.F., Broglia R.A. Oscillations in finite quantum systems. Ch. 6. - Cambridge: Cambridge University, 1994. - 150 p.

#### *Chapters*

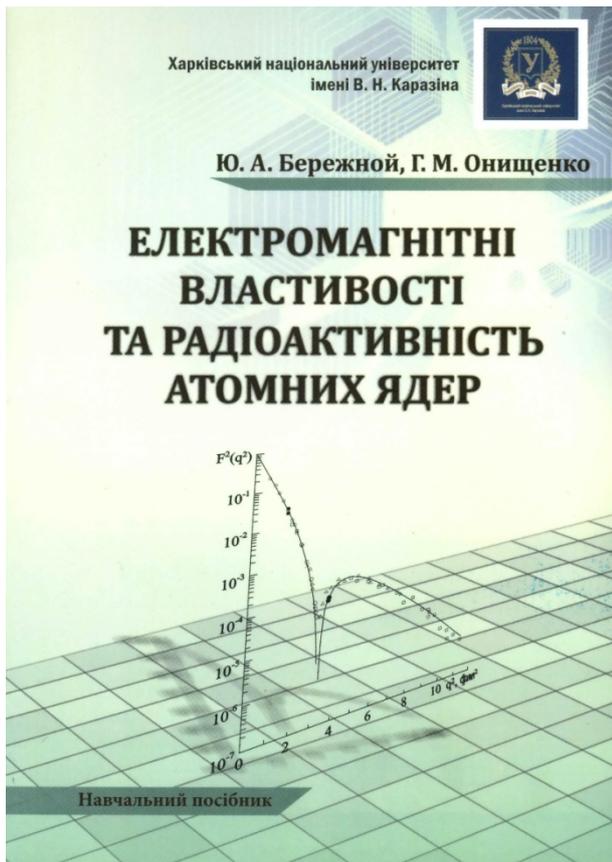
3. Van der Woude A. The electric giant resonances // Electric and magnetic giant resonances in nuclei / Ed. by J. Speth. - Singapore: World Scientific P.C., 1991. - P. 99-232.

#### *Conference or symposium proceedings*

4. Smolanzuk R., Skalski J., Sobiczewski A. Masses and half-life of superheavy elements // Proc. of the International Workshop 24 on Gross Properties of Nuclei and Nuclear Excitations / Ed. by H. Feldmeier et al. - GSI, Darmstadt, 1996. - P.35-42.

### Special Notes

1. Use International System of Units (SI system).
2. It is undesirable to use acronyms in the titles. Please define the acronym on its first use in the paper.
3. Refer to isotopes as <sup>14</sup>C, <sup>3</sup>H, <sup>60</sup>Co, etc.



Бережной Ю.А. Электромагнитные свойства та радиоактивность атомных ядер: учебный пособие / Ю.А. Бережной, Г.М. Онищенко. - Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2016. -152с.

ISBN 978-966-285-327-8

Викладено електричні та магнітні моменти ядер, розподіл електричного заряду в ядрах та ядерні формфактори, збудження та розпад ядерних станів за участю фотонів і заряджених частинок, розглянуто різні типи радіоактивних розпадів ядер. Використано лише найпотрібніший математичний апарат. Навчальний посібник містить численні ілюстрації та таблиці. Для студентів, аспірантів і викладачів фізичних спеціальностей вищих навчальних закладів, обізнаних у квантовій механіці.

© Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, 2016

© Бережной Ю.А., Онищенко Г.М., 2016

© Рижова Ю.М., макет обкладинки, 2016



Наукове видання

**СХІДНО-ЄВРОПЕЙСЬКИЙ ФІЗИЧНИЙ ЖУРНАЛ**

**Том 3 Номер 3**

**EAST EUROPEAN JOURNAL OF PHYSICS**

**Volume 3 Number 3**

Збірник наукових праць  
англійською, українською, російською мовами

Коректор – Коваленко Т.О.  
Технічний редактор – Гірник С.А.  
Комп'ютерне верстання – Гірник С.А.

Підписано до друку 7.11.2016. Формат 60×84 /8. Папір офсетний.  
Друк ризографічний.

Ум. друк. арк. 14,1. Обл.-вид. арк. 11,3  
Тираж 300 пр. Зам. № Ціна договірна

61022, Харків, майдан Свободи, 4  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
Видавництво

Надруковано Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
61022, Харків, майдан Свободи, 4, тел. +380-057-705-24-32  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.09