

УДК 544.58: 661.12

**РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛЕНКАХ
ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В СИСТЕМЕ ВЫВОДА
ПУЧКА КОММЕРЧЕСКИХ ЦИКЛОТРОНОВ**

канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. ВАБИЩЕВИЧ, Н.В. ВАБИЩЕВИЧ
(Полоцкий государственный университет);
канд. физ.-мат. наук Д.И. БРИНКЕВИЧ
(Белорусский государственный университет, Минск)

Исследованы процессы взаимодействия отрицательно заряженных ионов водорода с пленками пиро-литического графита толщиной 3 мкм. Облучение ионами водорода H^- с энергией 18 МэВ в интервале доз 1500–5000 мкА·ч проводилось в остаточном вакууме не хуже $4 \cdot 10^{-4}$ Па на циклотроне Cyclone 18/9 циклами длительностью по 100–120 минут при плотности ионного тока ~ 320 мкА·см⁻² со средним промежутком между циклами ~ 22 часов. В γ -спектрах облученного ионами H^- пиролитического графита обнаружены линии радионуклидов ⁵⁷Ni, ⁵⁵Co, ⁵⁶Co, ⁵⁷Co, ⁵⁸Co, ⁵⁴Mn и ⁵¹Cr. Указанные радионуклиды образуются в результате ядерных реакций с протонами стабильных изотопов железа, хрома и никеля. В облученных пленках наблюдались микродефекты размерами ~ 1 –5 мкм, неравномерно распределенные по поверхности. Размеры областей скопления дефектов находились в пределах 50–200 мкм, плотность варьировалась от 10 до 150 мм⁻². При нагрузках свыше 10 г вокруг точки касания индентора наблюдались радиальные трещины, длина которых изменялась от 50 до 150 мкм. Количество трещин зависело от того, на какой стороне пленки производилось индентирование. На вогнутой стороне от точки касания индентора расходились 4 трещины, а на выпуклой стороне – 3. Это указывает на рекристаллизацию пленки в алмазную решетку в процессе облучения. В области деформаций сжатия происходит кристаллизация в направлении (111) с более плотной атомной упаковкой, а при деформациях растяжения упаковка менее плотная (100). Это свидетельствует о том, что в процессе облучения происходит перекристаллизация пленок в алмазоподобные структуры с разной ориентацией на фронтальной к направлению пучка и обратной сторонах пленки.

Ключевые слова: пиролитический графит, облучение, ионы водорода, радионуклиды.

Введение. Коммерческие циклотроны, ускоряющие отрицательные ионы водорода H^- в диапазоне энергий от 10 до 30 МэВ, широко используются для производства медицинских и промышленных изотопов. Принципиальным преимуществом циклотронов, на которых ускоряются пучки отрицательных ионов H^- является возможность вывода частиц методом перезарядки отрицательных ионов в протоны. Для этого в устройствах вывода ионного пучка циклотронов используются тонкие пленки пиролитического графита (так называемые стрипперы (stripper)). В них отрицательно заряженные ионы H^- теряют электроны и трансформируются в положительно заряженные протоны, вследствие чего направление отклонения ионного пучка в магнитном поле изменяется на противоположное. Ионный (протонный) пучок может быть легко выведен на облучаемую мишень. При этом «обдирка» происходит без заметной потери интенсивности пучка и радиационный фон в камере циклотрона и вокруг него удовлетворяет нормам радиационной безопасности [1].

Вопросы модификации свойств графита при воздействии различных видов высокоэнергетичного излучения являются предметом интенсивных исследований [2–4]. Кроме того, первая стенка вакуумных камер современных термоядерных установок содержит большое количество деталей из графита, что обуславливает интерес к исследованиям взаимодействия графита с водородной плазмой [5, 6]. Однако процессы, протекающие при облучении пиролитического графита высокоэнергетичными (10–20 МэВ) отрицательно заряженными ионами водорода H^- , до настоящего времени систематически не исследовались.

Целью настоящей работы являлось исследование процессов взаимодействия ионов H^- энергией 18 МэВ с тонкими (толщина 3 мкм) пленками пиролитического графита.

Методы исследования. Облучение отрицательно заряженными ионами водорода H^- с энергией 18 МэВ в интервале доз 1500–5000 мкА·ч пленок пиролитического графита толщиной 3 мкм проводилось в остаточном вакууме не хуже $4 \cdot 10^{-4}$ Па на циклотроне Cyclone 18/9 НС (ИВА, Бельгия) циклами длительностью по 100–120 минут при плотности ионного тока ~ 320 мкА·см⁻² со средним временным промежутком между циклами ~ 22 часов. Отметим, что циклотрон Cyclone 18/9 НС является одним из наиболее распространенных циклотронов в диапазоне энергий 10–20 МэВ и широко используется для производства целой гаммы медицинских и промышленных изотопов, включая и ПЭТ-изотопы (¹⁸F, ¹¹C, ¹⁵O, ¹³N) [1, 7, 8].

Идентификацию γ -излучающих радионуклидов и определение их активности выполняли с использованием спектрометра на особо чистом германии (детекторная система GEM40-83/DSPEC jr 2.0, энергетический диапазон 14,5–2911,4 кэВ, разрешение 0,182 кэВ/канал) согласно методике, изложенной

в статье С.Д. Бринкевича [9]. Обработку спектров проводили с помощью программы ACTIV, которая позволяет рассчитать активности радионуклидов в образце по интенсивности γ -полос, принадлежащих данному радионуклиду. Активности отдельных радионуклидов на момент синтеза определяли с учетом их периода полураспада и времени, прошедшего до измерений. Измерения активности образцов проводили на калибраторе активности Isomed 2010 (MED Nuklear – Medizintechnik Dresden Gmb, Германия). Из-за высокой активности облученных пленок пиролитического графита измерения проводили не менее, чем через сутки после синтеза.

Индентирование проводилось при комнатной температуре на приборе ПМТ-3 по стандартной методике [10]. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$. Нагрузка на индентор варьировалась в пределах 1–100 г. Микрофотографирование проводилось на микроскопе Axiovert 10 на цифровую камеру (увеличение 50–100 раз).

Результаты эксперимента. В γ -спектрах облученного ионами H^+ пиролитического графита наблюдались линии радионуклидов никеля ^{57}Ni , кобальта ^{55}Co , ^{56}Co , ^{57}Co , ^{58}Co , марганца ^{54}Mn и хрома ^{51}Cr (таблица 1). Доминирующим радионуклидом являлся ^{51}Cr с периодом полураспада 27,7 суток. Указанные радионуклиды образовались в результате ядерных реакций с протонами стабильных изотопов железа (^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{58}Fe), хрома (^{52}Cr , ^{54}Cr) и никеля (^{58}Ni) [11–13]. Это указывает на присутствие указанных изотопов в качестве примесей в пиролитическом графите. Радионуклидов, обусловленных взаимодействием протонов со стабильными изотопами углерода, не обнаружено. Вероятнее всего, это обусловлено короткими периодами полураспада ($t_{1/2}$ от десятков секунд до нескольких минут) указанных радионуклидов. Отметим, что полученные нами методом γ -спектрометрии данные хорошо коррелируют с данными [14].

Таблица 1. – Активности γ -излучающих радионуклидов в облученных H^+ пленках пиролитического графита на момент окончания последнего цикла облучения. Измерения проводились через 2 дня после облучения.

Радионуклид	$t_{1/2}$, дней	Активность, кБк	Реакции образования [7–9]
^{51}Cr	27,7	23	$^{52}Cr(p, pn)^{51}Cr$
^{54}Mn	312,3	1,2	$^{53}Cr(p, \gamma)^{54}Mn$ $^{52}Cr(p, n)^{54}Mn$
^{55}Co	0,73	2,5	$^{54}Fe(p, \gamma)^{55}Co$ $^{58}Ni(p, d)^{55}Co$
^{56}Co	77,7	8	$^{56}Fe(p, n)^{56}Co$ $^{57}Fe(p, 2n)^{56}Co$
^{57}Co	271,8	3	$^{56}Fe(p, \gamma)^{57}Co$ $^{57}Fe(p, n)^{57}Co$
^{58}Co	70,9	2,8	$^{57}Fe(p, \gamma)^{58}Co$ $^{58}Fe(p, n)^{58}Co$
^{57}Ni	1,48	3,4	$^{58}Ni(p, pn)^{57}Ni$

Структура поверхности исходных пленок достаточно однородная с хаотически распределенными выступами (зернами) размерами 5–10 мкм (рисунок 1). В процессе облучения пленка пиролитического графита потемнела и деформировалась: выгнулась в направлении ионного пучка. На микрофотографиях облученных пленок пиролитического графита (рисунок 2) появились микродефекты – темные пятна размерами ~1–5 мкм, неравномерно распределенные по поверхности (есть области скоплений и относительно чистые области). Размеры областей скоплений дефектов находятся в пределах 50–200 мкм, плотность варьируется от 10 до 150 мм.

Микроиндентирование исходных пленок не сопровождалось образованием отпечатков. Также не наблюдалось заметного трещинообразования. После облучения имело место сильное охрупчивание пленок: при индентировании большая их часть разрушалась. При нагрузках свыше 10 г вокруг точки касания индентора наблюдались длинные радиальные трещины (рисунок 3), длина которых изменялась в зависимости от нагрузки от 50 до 150 мкм (таблица 2). Количество трещин зависело от того, на какой стороне пленки производилось индентирование. На вогнутой стороне от точки касания индентора расходились четыре трещины (рисунок 3, а), а на выпуклой – три (рисунок 3, б). Отметим, что трехлучевые трещины характерны для плоскости (111) решетки алмаза с более плотным расположением атомов, а четырехлучевые – для плоскости (100).

Полученные экспериментальные данные могут быть объяснены следующими факторами. При облучении ионами H^+ в области прохождения пучка наблюдается интенсивное выделение энергии. По нашим оценкам, ~10 Вт в объеме, не превышающем 0,1 мм³. Это должно приводить к существенному (сотни градусов) локальному разогреву пленки, что в сочетании с упругими напряжениями, сформировавшимися в пленке в процессе облучения, может способствовать перекристаллизации пленки. Характер модификации зависит от знака упругих деформаций: в области сжатия перекристаллизация происходит в структуру с более плотной упаковкой атомов, а в областях с деформациями растяжения – в структуру с менее плотной

упаковкой. Возможность такой перекристаллизации подтверждается [15], где показано, что отжиг углеродных пленок при температуре 300 °С приводит к образованию кластеров алмаза.

С другой стороны, одним из способов изменения типа гибридизации орбиталей углерода с sp^2 на sp^3 является гидрирование графена, т.е. образование связей с водородом. Полностью гидрированный графен известен как «графан» и характеризуется наличием C–H связей, направленных в обе стороны от плоскости решетки [16]. При облучении ионами H^+ часть атомов водорода неизбежно захватывается графитовой пленкой и, соответственно, возможно формирование C–H связей, приводящих к sp^3 -гибридизации и появлению алмазоподобных структур, что и наблюдалось нами. Аналогичные результаты получены в работе [17], в которой показано, что при облучении графена протонами с энергией 15 МэВ формируются дефекты sp^3 -типа. Они обусловлены смещением при облучении атома углерода в межплоскостное пространство между двумя слоями и образованием так называемых «мостиковых» связей [18].

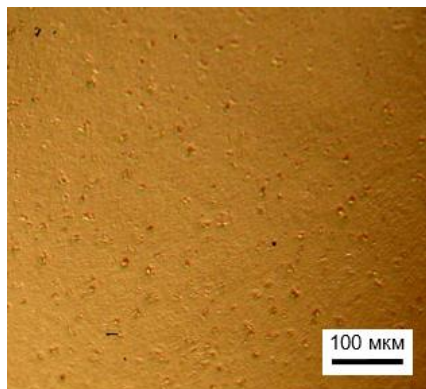


Рисунок 1. – Фотография поверхности пленки до облучения

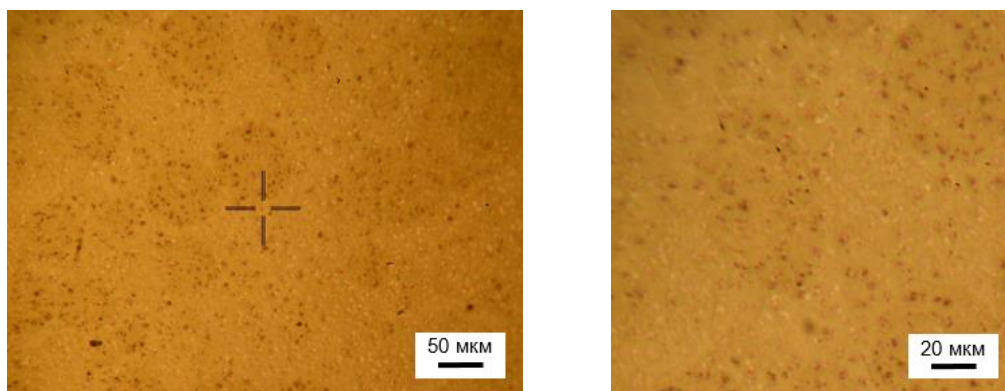


Рисунок 2. – Микрофотография поверхности облученных пленок пиролитического графита

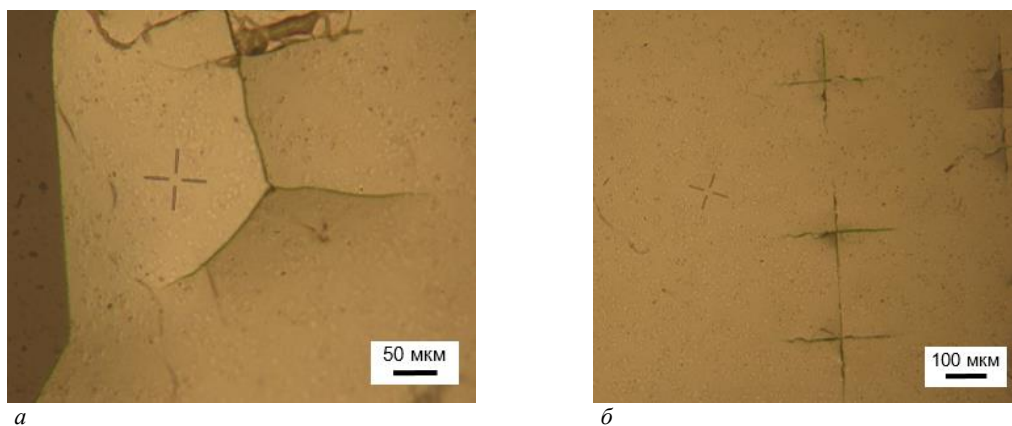


Рисунок 3. – Микрофотографии фотографии поверхности облученных пленок пиролитического графита у точки касания индентора на вогнутой (а) и выпуклой (б) стороне пленки

Таблица 2. – Длина трещин вокруг отпечатков

Нагрузка, г	Длина трещины, мкм
10	54,7
20	59,2
50	85,2
100	124,0

Заключение. В облученных ионами H^- пленках пиролитического графита обнаружены радионуклиды ^{57}Ni , ^{55}Co , ^{56}Co , ^{57}Co , ^{58}Co , ^{54}Mn и ^{51}Cr , образующиеся в результате ядерных реакций протонов с ядрами примесных атомов железа, хрома и никеля. Их активности на момент окончания облучения колебались от 2,5 (для изотопа ^{55}Co) до 23 кБк (у изотопа ^{51}Cr). На микрофотографиях облученных пленок наблюдались хаотически распределенные по поверхности скопления микродефектов. Размеры областей скоплений дефектов находились в пределах 50–200 мкм, плотность варьировалась от 10 до 150 мм⁻². При нагрузках свыше 10 г вокруг точки касания индентора наблюдались радиальные трещины, длина которых изменялась от 50 до 150 мкм. Количество трещин зависело от того, на какой стороне пленки производилось индентирование. Результаты микроиндентирования указывают на то, что в процессе облучения происходит перекристаллизация пленок в алмазоподобные структуры с разной ориентацией на фронтальной к направлению пучка и обратной сторонах пленки. Характер модификации зависит от знака упругих деформаций в облученной пленке: в области сжатия перекристаллизация происходит в структуру с более плотной упаковкой атомов, а в областях с деформациями растяжения – в структуру с менее плотной упаковкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папаш, А.И. Коммерческие циклотроны. Ч. 1 : Коммерческие циклотроны в диапазоне энергий от 10 до 30 МэВ для производства изотопов / А.И. Папаш, Ю.Г. Аленицкий // Физика элементарных частиц и атомного ядра. – 2008. – Т. 39, № 4. – С. 1150–1215.
2. Temperature annealing of tracks induced by ion irradiation of graphite / J. Liu [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2006. – Vol. 245, № 1. – P. 126–129.
3. Денисов, Е.А. Взаимодействие графита с атомарным водородом / Е.А. Денисов, Т.А. Компаниец // Журн. техн. физики. – 2001. – Т. 71, № 2. – С. 111–116.
4. Banhart, F. Irradiation effects in carbon nanostructures / F. Banhart // Reports on Progress in Physics. – 1999. – Vol. 62. – P. 1181–1221.
5. Захват дейтерия в графит МПГ-8 и углеводородные пленки при облучении дейтериевой плазмой / В.И. Бурлака [и др.] // Вопр. атом. науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2010. – № 2. – С. 33–38.
6. Углеродные структуры и оборот водородного топлива в термоядерных установках / А.А. Сковорода [и др.] // Вопр. атом. науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2008. – № 3. – С. 15–34.
7. Долгоживущие β -излучающие радионуклиды при производстве радиофармпрепаратов на основе ^{18}F / Д.И. Бринкевич [и др.] // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С, Фундам. науки. – 2019. – № 4. – С. 67–76.
8. Quantification of the activity of tritium produced during the routine synthesis of ^{18}F fluorodeoxyglucose for positron emission tomography / C. Marshall [et al.] // Journal of Radiological Protection. – 2014. – Vol. 34. – P. 435–444.
9. Переработка облученной воды $[^{18}O]H_2O$ в условиях ПЭТ-центра / С.Д. Бринкевич [и др.] // Радиохимия – 2019. – Т. 61, № 4. – С. 344–350.
10. Бринкевич, Д.И. Микромеханические свойства эпитаксиальных слоев GaP, легированных редкоземельным элементом диспрозием / Д.И. Бринкевич, Н.В. Вабищевич, В.С. Просолович // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48, № 8. – С. 878–883.
11. Monte Carlo simulation and radiometric characterization of proton irradiated $[^{18}O]H_2O$ for the treatment of the waste streams originated from $[^{18}F]FDG$ synthesis process / R. Remetti [et al.] // Applied Radiation and Isotopes. – 2011. – Vol. 69. – P. 1046–1051.
12. Long-lived radionuclides in the production of ^{18}F -labeled radiopharmaceuticals / V.O. Krot [et al.] // 13th Int. Symposium on the Synthesis and Application of Isotopically Labelled Compounds, Prague, Czech Republic, 3–7 June 2018. – Prague, 2018. – P. 43.
13. Долгоживущие радионуклиды при производстве $[^{18}F]$ фторхолина для ПЭТ-диагностики / П.В. Тылец [и др.] // Изв. НАН Беларуси. Сер. Хим. науки. – 2018. – № 3. – С. 359–368.
14. Gamma-ray spectrometric characterization of waste activated target components in a PET cyclotron / P. Guarino [et al.] // Cyclotrons and Their Applications – 2007 : Eighteenth International Conference, Giardini Naxos, 01–05.10.2007, Italy. – Giardini Naxos, 2007. – P. 295–297.

15. Дымонт, В.П. Влияние термического отжига на спектральные свойства электролитически осажденных углеродных пленок / В.П. Дымонт, М.П. Самцов, Е.М. Некрашевич // Журн. техн. физики. – 2000. – Т. 70, № 7. – С. 92–95.
16. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane / D.C. Elias [et al.] // Science. – 2009. – Vol. 323. – P. 610–613.
17. Proton irradiation energy dependence of defect formation in grapheme / Lee Sanggeun [et al.] // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 344 – P. 52–56.
18. Ilyin, A.M. Simulation and Study of Bridge-Like Radiation Defects in the Carbon Nano-Structures / A.M. Ilyin, G.W. Beall, I.A. Tsyganov // Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. – 2010. – Vol. 7, № 10. – P. 2004–2007.

Поступила 10.09.2019

RADIATION-INDUCED PROCESSES IN PYROLITIC GRAPHITE FILMS USED IN THE COMMERCIAL CYCLOTRON BEAM OUTPUT SYSTEM

S. VABISHCHEVICH, N. VABISHCHEVICH, D. BRINKEVICH

Interaction between negatively charged hydrogen ions and 3 microns pyrolytic graphite films was investigated. Irradiation with 18 MeV H⁻ ions in the dose range of 1500–5000 μAh was carried out in a residual vacuum no worse than 4·10⁻⁴ Pa on the Cyclone cyclotron of 18/9. Irradiation cycles had the duration of 100–120 minutes, ion current density ~320 μA·cm² and average time between cycles ~22 hours. The identification of γ-emitting radionuclides and the determination of their activity were performed using the spectrometer on highly pure germanium: GEM40-83/DSPEC jr 2.0 detection system; energy range 14,5–2911,4 keV; resolution 0,182 keV/channel. Indentation was carried out at room temperature on a PMT-3 instrument using the standard procedure. In the γ-spectra of pyrolytic graphite irradiated with H⁺ ions, lines of nickel ⁵⁷Ni, cobalt ⁵⁵Co, ⁵⁶Co, ⁵⁷Co, ⁵⁸Co, manganese ⁵⁴Mn, and chromium ⁵¹Cr were observed. The dominant radionuclide was ⁵¹Cr with a half-life of 27,7 days. These radionuclides are formed as a result of nuclear reactions with protons of stable iron isotopes (⁵⁶Fe, ⁵⁷Fe, ⁵⁸Fe), chromium (⁵²Cr, ⁵³Cr, ⁵⁴Cr) and nickel (⁵⁸Ni). Microdefects appear in irradiated pyrolytic graphite films – dark spots ~1–5 μm in size. They are unevenly distributed over the surface – there are areas of their clusters and relatively clean areas. The sizes of the areas of defects accumulations were in the range of 50–200 μm, the density varied from 10 to 150 mm⁻². At loads over 10 g around the tangency point of the indenter, long radial cracks were observed, the length of which varied depending on the load from 50 to 150 microns. The number of cracks depended on the side of the film on which the indentation was made. On the concave side from the tangency point of the indenter 4 cracks diverged, and on the convex side – 3. This indicates the recrystallization of the film into the diamond lattice during the irradiation process. In the region of compression deformations, crystallization occurs in the (111) direction with a more dense atomic packing, and during tensile deformations, the packing is less dense (100).

Keywords: pyrolytic graphite; irradiation; hydrogen ions; radionuclides.