

ПЛЕНКИ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА, ОБЛУЧЕННОГО ИОНАМИ ВОДОРОДА H⁻

С.А. Вабищевич¹⁾, Н.В. Вабищевич¹⁾, Д.И. Бринкевич²⁾, С.Д. Бринкевич²⁾, Д.И. Невзоров³⁾

^{1)Полоцкий государственный университет,}

ул. Блохина 29, 214400 Новополоцк, Беларусь, s.vabishchevich@psu.by

^{2)Белорусский государственный университет,}

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, brinkevich@bsu.by

<sup>3)ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский центр онкологии имени Н.Н. Блохина»,
Каширское ш. 24, 115478 Москва, Россия</sup>

Исследованы процессы взаимодействия отрицательно заряженных ионов водорода с пленками пиролитического графита толщиной 3 мкм. Облучение ионами H⁻ с энергией 18 МэВ в интервале доз 1500- 5000 мкА·ч проводилось в остаточном вакууме не хуже 4·10⁻⁴ 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. Идентификацию γ -излучающих радионуклидов 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. Индентирование проводилось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике. В γ -спектрах облученного ионами H⁺ пиролитического графита наблюдались 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 размером ~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.

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

PYROLYTIC GRAPHITE FILMS IRRADIATION WITH H⁻ IONS

S.A. Vabishchevich¹⁾, N.V. Vabishchevich¹⁾, D.I. Brinkevich²⁾, S.D. Brinkevich²⁾, D.I. Nevzorov³⁾

^{1)Polotsk State University, 29 Blohina Str., 211440 Novopolotsk, Belarus, s.vabishchevich@psu.by}

^{2)Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus, brinkevich@bsu.by}

<sup>3)FSBI «N.N. Blokhin National Medical Research Center of Oncology»,
23 Kashirskoe Sh., 115478 Moscow, Russia, nevorovdi@yandex.ru</sup>

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 μ Ah 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 μ A·cm⁻² 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 μ m 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 μ m, 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.

Введение

Тонкие пленки пиролитического графита широко используются в устройствах вывода ионного пучка (так называемых стрипперах) в циклотронах медицинского назначения. В них отрицательно заряженные ионы H⁻ теряют электроны и трансформируются в положительно заряженные протоны, вследствие чего изменяется на противоположное направление отклонения ионного пучка в магнитном поле, и ионный пучок может быть легко выведен на облучаемую мишень.

Вопросы модификации свойств графита при воздействии различных видов высокоэнергетично-

го излучения являются предметом интенсивных исследований [1]. Вызывают также интерес исследование взаимодействия графита с водородной плазмой. 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 (IBA, Бельгия) циклами длительностью по 100-120 минут при плотности ионного тока ~ 320 мкА·см⁻² со средним временным промежутком между циклами ~ 22 ч.

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. 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.

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

Экспериментальные результаты

В γ -спектрах облученного ионами H^+ пиролитического графита наблюдались линии радионуклидов (РН) никеля ^{57}Ni , кобальта ^{55}Co , ^{56}Co , ^{57}Co , ^{58}Co , марганца ^{54}Mn и хрома ^{51}Cr (табл. 1). Доминирующим радионуклидом является ^{51}Cr с периодом полураспада 27.7 суток. Указанные радионуклиды образуются в результате ядерных реакций с протонами стабильных изотопов железа (^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{58}Fe), хрома (^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{54}Cr) и никеля (^{58}Ni) [2,3]. 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 спектрометрии данные хорошо коррелируют с данными [4].

Микроинденитрование исходных пленок не сопровождается образованием отпечатков. Также не наблюдалось заметного трещинообразования. После облучения имело место сильное охрупчивание пленок – при инденитровании большая часть пленок разрушалась. При нагрузках свыше 10 г вокруг точки касания индентора наблюдались длинные радиальные трещины (рис. 2), длина которых изменялась в зависимости от нагрузки от 50 до 150 мкм (табл. 2). Количество трещин зависело от того, на какой стороне пленки производилось инденитрование. На вогнутой стороне от точки касания индентора расходились 4 трещины (рис. 2, а), а на выпуклой - 3 (рис. 2, б). Отметим, что трехлучевые трещины характерны для плоскости

(111) решетки алмаза с более плотным расположением атомов, а четырехлучевые – для плоскости (100). Возможность такой перекристаллизации подтверждается [5], в которой показано, что отжиг углеродных пленок при температуре 300 °С приводит к образованию кластеров алмаза.

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

Table 1. The activities of γ -emitting radionuclides in H^- -irradiated pyrolytic graphite films at the last irradiation cycle. The measurements were carried out 2 days after irradiation

РН	$t_{1/2}$, дней	Активность, кБк	Реакции образования [2-4]
^{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) размером 5-10 мкм. В процессе облучения пленка пиролитического графита темнеет и деформируется – выгибается в направлении ионного пучка. На микрофотографиях облученных пленок пиролитического графита (рис. 1) появляются микродефекты - темные пятна размером $\sim 1-5$ мкм. Они неравномерно распределены по поверхности - есть области их скопления и относительно чистые области. Размеры областей скопления дефектов находились в пределах 50-200 мкм, плотность варьировалась от 10 до 150 мм⁻².

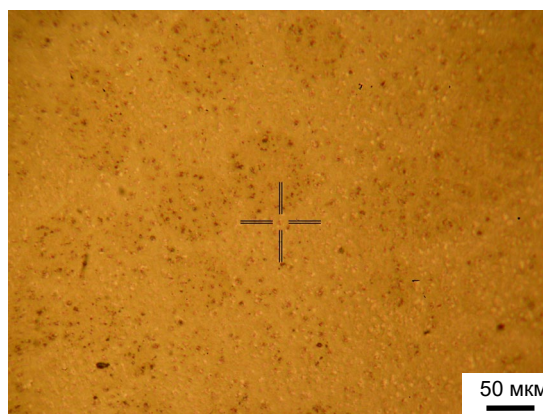


Рис. 1. Микрофотография поверхности облученных пленок пиролитического графита

Fig. 1. Micrograph of the surface of irradiated pyrolytic graphite films

При облучении ионами Н⁺ в области прохождения пучка наблюдается интенсивное выделение энергии. По нашим оценкам ~ 10 Ватт 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, причем 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.

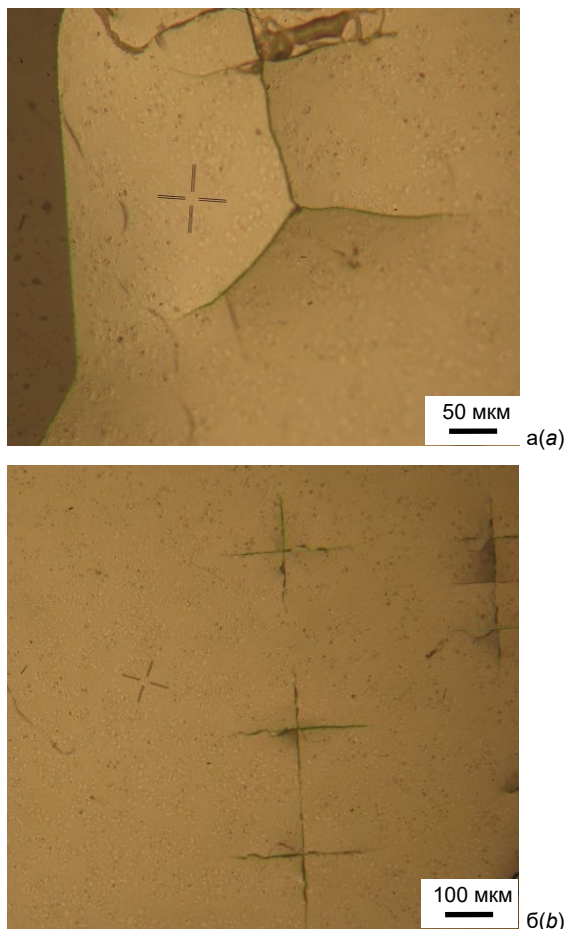


Рис. 2. Микрофотографии поверхности облученных пленок пиролитического графита у точки касания индентора на вогнутой (а) и выпуклой (б) стороне пленки

Fig. 2. Micrographs of the surface photographs of irradiated pyrolytic graphite films at the tangency point of the indenter on the concave (a) and convex (b) side of the film

Таблица 2. Длина трещин вокруг отпечатков

Table 2. The length of the cracks around the prints

Нагрузка, г	Длина трещины, мкм
10	54.7
20	59.2
50	85.2
100	124

Заключение

В облученных ионами Н⁺ пленках пиролитического графита обнаружены радионуклиды ⁵⁷Ni, ⁵⁵Co, ⁵⁶Co, ⁵⁷Co, ⁵⁸Co, ⁵⁴Mn и ⁵¹Cr, образующиеся в результате ядерных реакций протонов с ядрами примесных атомов железа, хрома и никеля. Их активности на момент окончания облучения колебались от 2.5 (у ⁵⁵Co) до 23 КБк (у ⁵¹Cr). На микрофотографиях облученных пленок наблюдались хаотически распределенные по поверхности скопления микродефектов. Результаты микроиндентирования указывают на то, что в процессе облучения происходит перекристаллизация пленок в структуры с разной ориентацией на фронтальной к направлению пучка и обратной сторонах пленки.

Библиографические ссылки

- Liu J., Yao H.J., Sun Y.M., Duan J.L., Hou M.D., Mo D. et al. Temperature annealing of tracks induced by ion irradiation of graphite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2006; 245(1): 126-129.
- Remetti R., Burgio N.T., Maciocco L., Arcese M., Filannino M.A. Monte Carlo simulation and radiometric characterization of proton irradiated [¹⁸O]H₂O for the treatment of the waste streams originated from [¹⁸F]FDG synthesis process *Applied Radiation and Isotopes* 2011; 69: 1046-1051.
- Krot V.O., Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Sverdlov R.L., Chizh G.V., Ivaniykovich A.A. Long-lived radionuclides in the production of ¹⁸F-labeled radiopharmaceuticals 13th Int. Symposium on the Synthesis and Application of Isotopically Labelled Compounds, (3-7 June 2018) Prague, Czech Republic 2018: 43.
- Guarino P., Rizzo S., Tomarchio E., Greco D. Gamma-ray spectrometric characterization of waste activated target components in a PET cyclotron. *Cyclotrons and Their Applications—2007: Eighteenth International Conference*. (01-05. 10. 2007) Giardini Naxos, Italy. 2007: 295–297.
- Дымонт В.П., Самцов М.П., Некрашевич Е.М. Влияние термического отжига на спектральные свойства электролитически осажденных углеродных пленок. *Журнал технической физики* 2000; 70(7): 92-95.

References

- Liu J., Yao H.J., Sun Y.M., Duan J.L., Hou M.D., Mo D. et al. Temperature annealing of tracks induced by ion irradiation of graphite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2006; 245(1): 126-129.
- Remetti R., Burgio N.T., Maciocco L., Arcese M., Filannino M.A. Monte Carlo simulation and radiometric characterization of proton irradiated [¹⁸O]H₂O for the treatment of the waste streams originated from [¹⁸F]FDG synthesis process *Applied Radiation and Isotopes* 2011; 69: 1046-1051.
- Krot V.O., Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Sverdlov R.L., Chizh G.V., Ivaniykovich A.A. Long-lived radionuclides in the production of ¹⁸F-labeled radiopharmaceuticals 13th Int. Symposium on the Synthesis and Application of Isotopically Labelled Compounds, (3-7 June 2018) Prague, Czech Republic 2018: 43.
- Guarino P., Rizzo S., Tomarchio E., Greco D. Gamma-ray spectrometric characterization of waste activated target components in a PET cyclotron. *Cyclotrons and Their Applications—2007: Eighteenth International Conference*. (01-05. 10. 2007) Giardini Naxos, Italy 2007: 295-297.
- Dymont V.P., Samtsov M.P., Nekrashevich E.M. Effect of thermal annealing on spectral properties of electrodeposited carbon films. *Technical Physics* 2000; 45(7): 905-908.