

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОФІЗИКИ І РАДІАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КОЛЕНОВ ІВАН ВІКТОРОВИЧ

УДК 539.21, 533.924

ДИСЕРТАЦІЯ

ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ЕЛІПСОМЕТРИЧНОЇ ДІАГНОСТИКИ ЗМІН СТРУКТУРИ
І ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЕРСПЕКТИВНИХ МАТЕРІАЛІВ ЯДЕРНИХ
УСТАНОВОК ПІД ВПЛИВОМ ОПРОМІНЕННЯ І ТЕРМОМЕХАНІЧНОЇ
ОБРОБКИ

01.04.07 – фізика твердого тіла

фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий консультант:

Професор, д.ф.-м.н.

Галуза Олексій Анатолійович

Харків 2026

АНОТАЦІЯ

Коленов І.В. Фізичні основи еліпсометричної діагностики змін структури і властивостей перспективних матеріалів ядерних установок під впливом опромінення і термомеханічної обробки – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». – Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України, м. Харків, 2026.

У роботі розроблено фізичні основи оптичних та терагерцевих методів діагностики матеріалів структури й властивостей матеріалів ядерно-енергетичного призначення після опромінення, термомеханічної та електрофізичної обробки. Показано, що оптична еліпсометрія забезпечує високу чутливість до радіаційно-індукованих перетворень, у тому числі початкових, а терагерцева еліпсометрія може використовуватися як самостійний або верифікаційний метод діагностики.

Експериментально вивчено модифікацію структури поверхні та оптичних властивостей двох типів вольфраму (W-IG та W-rc) при впливі факторів, що імітують умови роботи в ITER: послідовна дія нейтронів та атомів перезарядки (розпилення). Показано, що рекристалізація W-IG призводить до стабілізації структури його поверхні і, як наслідок, оптичних характеристик. Проведені комплексні дослідження радіаційних перетворень поверхні дозволили з'ясувати фізичні механізми її ерозії під впливом факторів ITER і побудувати моделі шорсткої поверхні. Вперше обґрунтовано модель існування двох типів шорсткості на поверхні W-IG та її модифікація при рекристалізації.

Вивчено вплив ступеня деформації при низькотемпературній квазігідроекструзії (КГЕ) на структуру та електромеханічні властивості сплаву CuCrZr. Досліджено вплив квазігідроекструзії при кімнатній (300 K) та рідкого

азоту (77 K) температурах на формування структури дисперсно-зміцненого сплаву CuCrZr. Показано, що КГЕ та рівноканальне кутове пресування (РККП) суттєво впливає на кінетику розпаду пересиченого твердого розчину та визначає розподіл і форму включень вторинних фаз. Також показано, що застосовані методи інтенсивної пластичної деформації (ІПД) призводить до формування вираженої анізотропної (волокнистої) структури матриці та включень вторинних фаз, орієнтованих вздовж напрямку екструзії. Відповідно, це призводить до анізотропії властивостей матеріалу. Показано, що ІПД дозволяють значно підвищити міцнісні характеристики сплаву CuCrZr та стійкість до розпилення при збереженні досить високої електропровідності. запропоновано фізичну модель поверхні, побудовану на основі експериментальних даних SEM, еліпсометрії та рефлектометрії. Модель дозволяє пояснити експериментальні дані еліпсометрії.

Наведено опис конструкції та принципу роботи портативного терагерцевого спектроскопічного діапазону еліпсометра-рефлектометра на основі порожнистого діелектричного променеводу діаметром 20 мм. Показано, що надширокосмугова КО-лінія передачі забезпечує роботу установки в діапазоні частот 0,1...1 ТГц. Проведено тестування приладу. Визначено точність вимірювання еліпсометричних параметрів, що складає для $\Psi \sim 0,05^\circ$, для $\Delta \sim 0,1^\circ$. Точність вимірювання коефіцієнту відбиття становить $\sim 0,1\%$.

Наведено результати масштабного моделювання впливу дефектів різних типів на еліпсометричні параметри, отримані за допомогою субтерагерцевого квазіоптичного еліпсометра у міліметровому діапазоні радіохвиль. Ці дані суттєво доповнюють і пояснюють систематичні дослідження впливу дефектів на поверхні матеріалів із сильним поглинанням на дані оптичних методів.

Розроблено метод діагностики сильношорстких покриттів, отриманих методом мікродугового оксидування (МДО), за допомогою суб-ТГц еліпсометрії.

Запропоновано модель кусочно-одношарової поверхні для більш адекватної обробки еліпсометричних даних та розрахунку параметрів покриттів.

Розроблено оригінальний метод застосування терагерцевої еліпсометрії у якості експрес-методу для дослідження характеристик (пористості та вологості) гранул активованого вугілля, що використовується в системах вентиляції АЕС. Для розрахунку ефективних оптичних констант гранул АВ запропоновано та фізично обґрунтовано модель ефективного середовища зі змінним фактором екранування $q(\theta)$, що дозволило врахувати анізотропію зразка, спричинену своєю геометрією. Дослідження демонструє, що терагерцеву еліпсометрію можна використовувати для одночасного визначення пористості та вмісту води в поверхневому шарі гранул активованого вугілля.

Ключові слова: рефлектометрія, еліпсометрія, терагерцевого еліпсометрія, ITER grade W, Cu-Cr-Zr, дисперсійне зміцнення, інтенсивна пластична деформація, рівноканальне кутове пресування, квазігідроекспрузія, мікроплазмове оксидування, активоване вугілля.

SUMMARY

Kolenov I.V. Physical foundations of ellipsometric diagnostics of changes in Structure and Properties of Prospective Materials for Nuclear Facilities under the Influence of Irradiation and Thermomechanical Treatment – Qualification Scientific Work (Manuscript rights).

Dissertation for the degree of Doctor of Sciences in Physics and Mathematics: specialty 01.04.07 - "Solid State Physics." Institute of Electrophysics and Radiation Technologies of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2026.

The work develops the physical foundations of ellipsometric methods for diagnosing the structure and properties of nuclear energy materials after irradiation, thermomechanical, and electrophysical processing. It is shown that optical ellipsometry provides high sensitivity to radiation-induced transformations, including their initial stages, while terahertz ellipsometry can be used as an independent or verification diagnostic method.

The modification of the surface structure and optical properties of two types of tungsten (W-IG and W-rc) under exposure to factors simulating ITER operating conditions (sequential irradiation by neutrons and charge-exchange atoms) was experimentally studied. It is shown that recrystallization of W-IG leads to stabilization of its surface structure and, consequently, its optical characteristics. Comprehensive studies of radiation-induced surface transformations made it possible to clarify the physical mechanisms of erosion under ITER-relevant conditions and to develop rough-surface models. A model describing the existence of two types of surface roughness in W-IG and their modification upon recrystallization has been substantiated.

The influence of the deformation degree during low-temperature quasihydroextrusion on the structure and electromechanical properties of the CuCrZr alloy was investigated. The effect of quasihydroextrusion at room temperature (300 K) and liquid nitrogen temperature (77 K) on the formation of the structure of the

precipitation-strengthened CuCrZr alloy was studied. It is shown that quasihydroextrusion and equal-channel angular pressing significantly affect the kinetics of decomposition of the super-saturated solid solution and determine the distribution and morphology of precipitates. It is also demonstrated that the applied severe plastic deformation (SPD) methods lead to the formation of a pronounced anisotropic (fiber-like) structure of the matrix and secondary-phase inclusions oriented along the extrusion direction, resulting in anisotropy of the material properties. It is shown that SPD substantially improves the strength characteristics and sputtering resistance of the CuCrZr alloy while maintaining relatively high electrical conductivity. A physical surface model based on SEM, ellipsometry, and reflectometry data is proposed, which adequately explains the experimental ellipsometric results.

The design and operating principle of a portable terahertz spectroscopic ellipsometer-reflectometer based on a hollow dielectric waveguide with a diameter of 20 mm are described. It is shown that the ultra-wideband quasi-optical transmission line ensures operation in the frequency range 0.1-1 THz. The instrument was tested. The measurement accuracy of the ellipsometric parameters was determined to be approximately 0.05° for Ψ and 0.1° for Δ . The accuracy of the reflectance coefficient measurement is about 0.1%.

The results of scale modeling of the influence of various defect types on ellipsometric parameters obtained using a sub-terahertz quasi-optical ellipsometer in the millimeter-wave range are presented. These data significantly complement and explain systematic studies of the effect of surface defects in strongly absorbing materials on optical measurement results.

A diagnostic method for highly rough coatings produced by micro-plasma oxidation (MPO) using sub-THz ellipsometry has been developed. A piecewise single-layer surface model is proposed for more adequate processing of ellipsometric data and determination of coating parameters.

An original approach to the application of terahertz ellipsometry as an express method for studying the characteristics (porosity and moisture content) of activated carbon granules used in nuclear power plant ventilation systems has been developed. To calculate the effective optical constants of activated carbon granules, an effective medium model with a variable screening factor $q(\theta)$ is proposed and physically substantiated, allowing the anisotropy of the sample caused by its geometry to be taken into account. The study demonstrates that terahertz ellipsometry can be used for the simultaneous determination of porosity and moisture content in the surface layer of activated carbon granules.

Keywords: reflectometry, ellipsometry, terahertz ellipsometry, ITER grade W, Cu-Cr-Zr, precipitation strengthening, severe plastic deformation, equal-channel angular pressing, quasihydroextrusion, micro-plasma oxidation (MPO), activated carbon.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Belyaeva, A. I. Simultaneous impact of neutron irradiation and sputtering on the surface structure of self-damaged tungsten / A. I. Belyaeva, A. A. Savchenko, A. A. Galuza, **I. V. Kolenov** // AIP Advances. 2014. Vol. 4. 077121. **Q2** (*Дисертант приймав участь в проведенні експериментальних досліджень, обробці експериментальних даних, обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень*).
2. Belyaeva, A. I. Effect of quasi-hydrostatic extrusion on microhardness in CuCrCr alloy / A. I. Belyaeva, A.A. Galuza, P.A. Khaimovich, **I.V. Kolenov**, A.A. Savchenko, I.V. Ryzhkov, A.F. Shtan', S.I. Solodovchenko, N.A. Shulgin // Probl. Atomic Sci. Technol., Ser. Plasma Phys. 2015. No. 1 (95). P. 170–173. **Q3** (*Дисертант приймав участь в поставленні задач дослідження, проведенні експериментальних досліджень, обробці експериментальних даних, обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень*).
3. Belyaeva, A.I. Quasioptical scale modeling of the influence of metal surface localized defects based on the optical ellipsometry data / A.I. Belyaeva, A.A. Galuza, **I.V. Kolenov**, V.K. Kiseliov, A.A. Savchenko, E.M. Kuleshov, S.Yu. Serebiansky // Telecommunications and Radio Engineering. 2015. No. 74 (2). P. 171–181. **Q3** (*Дисертант приймав участь в поставленні задач дослідження, проводив експериментальні дослідження, обробляв експериментальні дані, приймав участь в обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень*).
4. Belyaeva, A. I. Role of Recrystallization of Tungsten in Formation of a Roughness of Its Surface Under Influence of Successive Action of Neutrons and Sputtering / A. I. Belyaeva, O. A. Galuza, A. O. Savchenko, **I. V. Kolenov** // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2016. T. 38, № 8. С. 1077–1102. **Q3** (*Дисертант приймав участь в проведенні експериментальних досліджень, обробці експериментальних даних, обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень*).
5. Belyaeva, A. I. Effect of Various Kinds of Severe Plastic Deformation on the Structure and Electromechanical Properties of Precipitation-Strengthened CuCrZr Alloy / A. I. Belyaeva, A. A. Galuza, P. A. Khaimovich, **I. V. Kolenov**, A. A. Savchenko, S. I. Solodovchenko, N. A. Shul'gin // Phys. Met. Metallogr. 2016. Vol.

- 117, No. 11. P. 1170–1178. **Q1** (Дисертант приймав участь в поставленні задач дослідження, проведенні експериментальних досліджень, обробці експериментальних даних, обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень).
6. Belyaeva, A. I. Anisotropy of structure and strength properties of high-temperature Cu-Cr-Zr composite, induced by equal-channel angular pressing / A. I. Belyaeva, A. A. Galuza, **I. V. Kolenov**, S. N. Faizova, G. I. Raab, I. A. Faizov // J. Nano-Electron. Phys. 2016. Vol. 8, No. 4(2). 04082 (6 pp). DOI: 10.21272/jnep.8(4(2)).04082. **Q3** (Дисертант приймав участь в поставленні задач дослідження, проведенні експериментальних досліджень, обробці експериментальних даних, обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень).
7. Galuza, A. A. Developments in THz-Range Ellipsometry: Quasi-Optical Ellipsometer / A.A. Galuza; V.K. Kiseliiov; **I.V. Kolenov**; A.I. Belyaeva; Y.M. Kuleshov // IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol. 2016. Vol. 6, No. 2. P. 183–190. **Q1** (Дисертант приймав участь в поставленні задач дослідження, приймав участь в створенні квазіоптичної схеми приладу та системи автоматизації, проводив експериментальні дослідження, приймав участь в обробці експериментальних даних, обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень).
8. Belyaeva, A. I. Thermal grain boundary grooves formation in tungsten under recrystallization / A. I. Belyaeva, A. A. Galuza, **I. V. Kolenov**, A. A. Savchenko // Probl. At. Sci. Technol. 2017. № 2. P. 38–43. **Q3** (Дисертант приймав участь в проведенні експериментальних досліджень, обробці експериментальних даних, обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень).
9. Belyaeva, A. I. Surface energy anisotropy for the low-index crystal surfaces of the textured polycrystalline bcc tungsten: experimental and theoretical analysis / A. I. Belyaeva, A. A. Galuza, A. A. Savchenko, **I. V. Kolenov** // Probl. At. Sci. Technol. 2017. № 5. P. 14–20. **Q3** (Дисертант приймав участь в проведенні експериментальних досліджень, обробці експериментальних даних, обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень).
10. Savchenko, A. A. The role of surface energy anisotropy in the formation of a stepped relief of polycrystalline W under sputtering with Ar ions / A. A. Savchenko, A. A. Galuza, A. I. Belyaeva, **I. V. Kolenov** // J. Appl. Phys. 2019. Vol. 125. 065307.

DOI: 10.1063/1.5081788. **Q2** (Дисертант приймає участь в проведенні експериментальних досліджень, обробці експериментальних даних, обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень).

11. Дзюбенко, М.І. Лазер на ербиевом стекле с диодной накачкой / М.І. Дзюбенко, В.П. Пелипенко, **І.В. Колєнов**, Н.Ф. Дахов // Радиотехника. 2019. No. 199. С. 104–109. (Дисертант приймає участь в створенні системи керування лазером, проведенні експериментальних досліджень, обробці експериментальних даних, обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень).

12. Dzubenko, M.I. Pulse power supply unit with microcontroller control for a laser diode array pumped erbium-ytterbium laser / M.I. Dzubenko, **I.V. Kolenov**, V.P. Pelipenko, N.F. Dakhov, A.A. Galuza // Telecommunications and Radio Engineering. 2020. Vol. 79, No. 10. P. 891–902. DOI: 10.1615/TelecomRadEng.v79.i10.60. **Q3** (Дисертант приймає участь в розробці схемотехніки та програмного забезпечення блоку живлення, проведенні експериментальних досліджень, обробці експериментальних даних, обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень).

13. Dzyubenko, M.I. Transmission of Terahertz Radiation Through One-Dimensional Wire Gratings at Different Angles of Incidence / M.I. Dzyubenko, S.A. Masalov, Yu.E. Kamenev, **I.V. Kolenov**, V.P. Pelipenko, V.P. Radionov, N.F. Dahov // Radio Phys. Radio Astron. 2020. Vol. 25, No. 3. P. 240–246. DOI: 10.15407/rpra25.03.240. (Дисертант приймає участь в створенні макету для проведення досліджень, системи керування установкою, проведенні експериментальних досліджень, обробці експериментальних даних, обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень).

14. Дзюбенко, М.І. Імпульсне джерело живлення твердотільних лазерів з діодним накачуванням / М.І. Дзюбенко, **І.В. Колєнов**, В.П. Пелипенко, М.Ф. Дахов // Радиотехника. 2020. No. 201. С. 186–193. DOI: 10.30837/rt.2020.2.201.18. (Дисертант приймає участь в розробці схемотехніки та програмного забезпечення блоку живлення, проведенні експериментальних досліджень, обробці експериментальних даних, обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень).

15. Belyaeva, A. Effect of Barocryodeformation Degree at 77 K on the Precipitation Structure in CuCrZr Alloy / A. Belyaeva, **I. Kolenov**, P. Khaimovich, A. Galuza, A. Savchenko // Lecture Notes in Mechanical Engineering. 2021. P. 271–281. **Q4** (Дисертант приймав участь в поставленні задач дослідження, проведенні експериментальних досліджень, обробці експериментальних даних, обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень).
16. Belyaeva, A. Developments in Terahertz Ellipsometry: Portable Spectroscopic Quasi-Optical Ellipsometer-Reflectometer and Its Applications / A. Belyaeva, A. Galuza, **I. Kolenov**, S. Mizrakhy // J. Infrared Millim. Terahertz Waves. 2021. Vol. 42, No. 2. P. 130–153. **Q2** (Дисертант приймав участь в поставленні задач дослідження, створенні квазіоптичної схеми приладу та системи автоматизації, проводив експериментальні дослідження, приймав участь в обробці експериментальних даних, обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень).
17. Dzyubenko, M.I. Employment of gradient metal-film output mirrors in terahertz discharge lasers / M.I. Dzyubenko, S.O. Masalov, Y.E. Kamenev, **I.V. Kolenov**, V.P. Radionov, N.F. Dakhov, A.I. Puzak, O.I. Dmitruk // Radiofiz. elektron. 2021. Vol. 26, No. 4. P. 28–33. DOI: 10.15407/rej2021.04.028. (Дисертант приймав участь в створенні макету для проведення досліджень, системи керування установкою, проведенні експериментальних досліджень, обробці експериментальних даних, обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень).
18. Galuza, A. Investigation of micro-arc oxidation coatings using sub-THz ellipsometry / A. Galuza, **I. Kolenov**, D. Vinnikov, S. Mizrakhy, A. Savchenko // Materials Characterization. 2022. Vol. 189. 111930. **Q1** (Дисертант приймав участь в поставленні задач дослідження, підготовці зразків до досліджень, проводив експериментальні дослідження, приймав участь в обробці експериментальних даних, обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень).
19. Tikhonovsky, M. A. Developments in cryodeformation: upsetting under all-round compression / M. A. Tikhonovsky, P. A. Khaimovich, **I. V. Kolenov**, N. A. Shul'gin, V. S. Okovit // Low Temp. Phys. 2022. Vol. 48. P. 264. **Q3** (Дисертант приймав участь в поставленні задач дослідження, розробці оснастки для проведення осадки, проведенні експериментальних

досліджень, обробці експериментальних даних, обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень).

20. Belyaeva, A. I. Effect of low-temperature quasihydroextrusion on the structure and physical properties of CuCrZr alloy / A. I. Belyaeva, P. A. Khaimovich, A. A. Galuza, **I. V. Kolenov**, A. A. Savchenko // Low Temp. Phys. 2023. Vol. 49 (2). P. 238–247.

Q3 (Дисертант приймав участь в поставленні задач дослідження, проведенні експериментальних досліджень, обробці експериментальних даних, обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень).

21. Haluza, O. Scale Modeling of the Influence of Multiple Localized Defects of Metal Surface on Optical Ellipsometry Results / O. Haluza, **I. Kolenov**, I. Gruzdo // East European J. Phys. 2024. No. 4. P. 334–340. DOI: 10.26565/2312-4334-2024-4-38. **Q3**

(Дисертант приймав участь в поставленні задач дослідження, проводив експериментальні дослідження, обробляв експериментальні дані, приймав участь в обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень).

22. Azarenkov, M. Thermographic method of activated carbon packing quality diagnostics in NPP air filters / M. Azarenkov, V. Lytvynenko, **I. Kolenov**, O. Haluza, A. Chupikov, V. Sokolenko, O. Roskoshna, M. Kanishcheva, V. Shatov // East European J. Phys. 2024. Vol. 2024 (1). P. 398–404. **Q3** (Дисертант проводив теоретичні дослідження, обробляв експериментальні дані, приймав участь в обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень).

23. Haluza, O. Determination of Porosity and Moisture Content of Granular Activated Carbon Using Sub-Thz Ellipsometry / O. Haluza, **I. Kolenov**, V. Sokolenko, V. Lytvynenko, I. Gruzdo // J. Infrared Milli Terahz Waves. 2025. Vol. 46, No. 10. DOI: 10.1007/s10762-024-01029-1. **Q2**

(Дисертант приймав участь в поставленні задач дослідження, підготовці зразків до досліджень, проводив експериментальні дослідження, приймав участь в обробці експериментальних даних, обговоренні та узагальненні наукових результатів, розробці наукових положень).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

24. Belyaeva, A.I. Effect of the grain size of the precipitate distribution of the precipitate-strengthened CuCrZr alloy / A.I. Belyaeva, A.A. Galuza, P.A. Khaimovich,

I.V. Kolenov, A.A. Savchenko, I.V. Ryzhkov, A.F. Shtan', S.I. Solodovchenko, N.A. Shulgin. // Plasma Phys. and Controlled Fusion: Int. Conf.-School, Book of Abstracts, Kharkiv, 2014. P. 56.

25. Беляева, А. И. Особенности формирования термических канавок на поверхности вольфрама при рекристаллизации / А. И. Беляева, **И. В. Коленов**, А. А. Савченко, П. Л. Вейцман // Физические явления в твердых телах: материалы XII Междунар. конф., Харьков, 2015. С. 80.

26. Belyaeva, A. I. Anisotropy of structure and properties of high-temperature strength CuCrZr alloy processed by ECAP / A. I. Belyaeva, **I. V. Kolenov**, A. A. Savchenko, P. L. Veitsman // Physical Phenomena in Solids: Materials XII Int. Conf., Kharkiv, 2015. P. 93.

27. Galuza A.A. THz modeling of influence of parallelepiped surface defects on optical ellipsometry measurements / A.A. Galuza, A. I. Belyaeva, **I. V. Kolenov** // Proc. 9th Int. Kharkov Symp. Phys. Eng. Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves, Kharkov, Ukraine, 2016. P. 1–4.

28. Belyaeva, A. I. Trends in sputtering: surface energy anisotropies / A. I. Belyaeva, A. A. Galuza, A. A. Savchenko, **I. V. Kolenov** // Problems of modern nuclear power: abstr. XIII Int. Sci. and Tech. Conf., Kharkiv, 2017. P. 21.

29. Беляева, А.И. Влияние квазигидроэктрузии на механические свойства и радиационную стойкость хром-циркониевой бронзы / А.И. Беляева, А.А. Галуза, **И.В. Коленов**, А.А. Савченко, П.А. Хаймович, Н.А. Шульгин, С.И. Солодовченко, И.В. Рыжков, А.Ф. Штань // Проблемы современной ядерной энергетике: материалы XIII Междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 2017. С. 60–61.

30. Galuza, A. Spectral quasi-optical terahertz ellipsometer / A. Galuza, A. Belyaeva, **I. Kolenov**, S. Mizrakhy // Proc. IEEE First Ukraine Conf. Electrical and Computer Eng., Kyiv, 2017. P. 118–122.

31. Galuza, A. Influence of parallelepiped surface defects on terahertz and optical ellipsometry measurements / A. Galuza, A. Belyaeva, **I. Kolenov** // Proc. IEEE First Ukraine Conf. Electrical and Computer Eng., Kyiv, 2017. P. 67–70.
32. Belyaeva, A. I. Effect of deformation degree under quasihydroextrusion at 77K on the structure and properties of CuCrZr alloy / A.I. Belyaeva, P.A. Khaimovich, A.A. Galuza, **I.V. Kolenov**, A.A. Savchenko, N.A. Shul'gin // Physical Phenomena in Solids: Theses XIV Int. Conf., Kharkiv, 2019. P. 89.
33. Дзюбенко, М.І. Імпульсне джерело живлення лазерних світлодіодних лінійок для накачування ербієвого лазера / М.І. Дзюбенко, **І.В. Коленов**, В.П. Пилипенко, М.Ф. Дахов // XV міжнародна наукова конференція Харківського національного університету Повітряних сил імені Івана Кожедуба «Новітні технології для захисту повітряного простору», Харків, Україна, 10-11 квітня, 2019.
34. Дзюбенко, М.І. Ербієвий лазер з діодною накачкою і модульованою добротністю / М.І. Дзюбенко, **І.В. Коленов**, В.П. Пилипенко, М.Ф. Дахов // XV міжнародна наукова конференція Харківського національного університету Повітряних сил імені Івана Кожедуба «Новітні технології для захисту повітряного простору», Харків, Україна, 10-11 квітня, 2019. – С.503.
35. Дзюбенко, М.І. Безпечний для зору лазерний далекомір / М.І. Дзюбенко, **І.В. Коленов**, В.П. Пилипенко, М.Ф. Дахов. // «Створення та модернізація озброєння і військової техніки в сучасних умовах» Збірник XIX науково-технічної конференції, м.Ченігів, Україна, 5-6 вересня 2019. – С.83.
36. Belyaeva, A. I. Influence of Pit-Type Localized Defects on the Optical Ellipsometry and Reflectometry Data: Quasi-optical Scale Modeling / A.I. Belyaeva, A.A. Galuza, **I.V. Kolenov**, A.A. Savchenko // 2019 IEEE 2nd Ukraine Conf. Electrical and Computer Engineering, Lviv, Ukraine. 2019. P. 56–60.
37. Dzyubenko, M. Properties of One-Dimensional Metal Gratings at Inclined Incidence of Terahertz Radiation / M. Dzyubenko, V. Radionov, S. Masalov, Yu. Kamenev, **I. Kolenov**, V. Pelipenko, N. Dakhov // Proc. IEEE 10th Int. Kharkiv Symp.

- Phys. Eng. Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves (MSMW), Kharkiv, 2020. P. 893–896. DOI: 10.1109/UkrMW49653.2020.9252644.
38. **Коленов, И.** Расширение возможностей криодеформирования при всестороннем сжатии / **И. Коленов**, П. Хаймович, М. Тихоновский, Н. Шульгин, А. Левенец // Високочисті матеріали : матеріали доповідей 6-ї Міжнар. конф., Харків, 2021.
39. **Kolenov, I.** Influence of Contamination with Silicone Release Agent on the Ellipsometric Parameters of CFRP Surface in the Sub-THz Range / **I. Kolenov**, A. Galuza, A. Belyaeva, S. Mizrakhy, P. Nesterov, A. Savchenko // 2021 IEEE 3rd Ukraine Conf. on Electrical and Computer Engineering (UKRCON). 2021. P. 56–59. DOI: 10.1109/UKRCON53503.2021.9575665.
40. Vinnikov, D. Plasma Electrolytic Oxidation of Al: Structure and Properties of Coatings / D. Vinnikov, V. Yuferov, **I. Kolenov**, S. Mizrakhy, I. Vysekantsev, I. Buriak // 2021 IEEE 3rd Ukraine Conf. Electrical and Computer Eng. (UKRCON). 2021. P. 478–481. DOI: 10.1109/UKRCON53503.2021.9575341.
41. Galuza, A. Influence of the parallelepiped form localized defects on ellipsometry data: scale modeling / A. Galuza, **I. Kolenov**, A. Savchenko // Multiscale Phenomena in Condensed Matter: Online conference for young researchers, Kraków, 5–7 July 2021.
42. Khaimovich, P. A. Cryodeformation of Metals under All-Around Compression / P. A. Khaimovich, **I. V. Kolenov**, S. B. Sapozhkov // AIP Conf. Proc. 2022. Vol. 2486. 030014.
43. Galuza, A.A. Non-destructive testing of MAO alumina coatings using sub-THz ellipsometry / A.A. Galuza, **I.V. Kolenov**, D.V. Vinnikov, S.V. Mizrakhy // XIX Int. Sci. Conf. Electronics and Applied Physics (APHYS), Kyiv, Ukraine, 2023.

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| Вступ..... | 20 |
| 1. РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ ТА ДІАГНОСТИКА ПЕРСПЕКТИВНИХ МАТЕРІАЛІВ ЯДЕРНИХ УСТАНОВОК. (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)..... | 33 |
| 1.1 Перспективні матеріали термоядерних установок..... | 34 |
| 1.2. Застосування, структура, властивості та радіаційна стійкість W..... | 36 |
| 1.2.1. Блістеринг у W та механізми його утворення, мікро- та наномасштабні радіаційно-індуковані дефекти..... | 37 |
| 1.2.2. Стійкість поверхні W до розпорошення плазмою..... | 38 |
| 1.3. Структура та фізичні властивості сплаву Cu-Cr-Zr..... | 40 |
| 1.3.1. Хімічний склад, стандартна термомеханічна обробка та мікроструктура сплаву Cu-Cr-Zr..... | 41 |
| 1.3.2. Фізико-механічні властивості металу Cu-Cr-Zr..... | 45 |
| 1.3.3. Вплив дефектів матриці на перерозподіл включень вторинних фаз мідного сплаву Cu-Cr-Zr..... | 49 |
| 1.4. Методи інтенсивної пластичної деформації..... | 51 |
| 1.4.1 Інтенсивна пластична деформація крученням (ІПДК)..... | 52 |
| 1.4.2 Рівноканальне кутове пресування (РККП) та його модифікації..... | 53 |
| 1.4.3. Барокріодеформування (квазігідроекструзія)..... | 56 |
| 1.5 Вплив інтенсивної пластичної деформації на структуру та фізико-механічні властивості дисперсійно-зміцнених сплавів на основі міді..... | 57 |
| 1.6 Мікроплазмове оксидування матеріалів. Перспективи використання оксидованих матеріалів у ядерній енергетиці та інших галузях науки і техніки. Методи діагностики МПО матеріалів..... | 62 |
| 1.7. Системи фільтрації повітря ядерних установок на основі активованого вугілля. Проблеми діагностики вугільних фільтрів..... | 67 |
| 1.8 Еліпсометрія та методи інтерпретації експериментальних даних..... | 70 |
| 1.8.1 Моделі поверхні для обробки експериментальних результатів еліпсометрії..... | 71 |
| 1.8.2 Моделі шорстких поверхонь..... | 74 |
| 1.8.2.1. Мікрошорсткі поверхні..... | 76 |
| 1.8.2.2. Слабошорсткі поверхні..... | 77 |
| 1.8.2.3. Сильношорсткі поверхні..... | 78 |
| 1.8.3. Схеми еліпсометрів..... | 78 |
| 1.8.3.1. Схеми нуль-еліпсометра..... | 79 |
| 1.8.3.2. Схеми еліпсометра з обертовим аналізатором..... | 80 |
| 1.9. Терагерцева еліпсометрія..... | 82 |
| Висновки розділу 1..... | 85 |
| Постановка задач..... | 89 |

| | |
|---|-----|
| РОЗДІЛ 2. РОЛЬ РЕКРИСТАЛІЗАЦІЇ ВОЛЬФРАМУ У ФОРМУВАННІ ШОРСТКОСТІ ЙОГО ПОВЕРХНІ ПІД ВПЛИВОМ ПОСЛІДОВНОГО ВПЛИВУ НЕЙТРОНІВ ТА АТОМІВ ПЕРЕЗАРЯДКИ..... | 91 |
| 2.1. Зразки та методика експерименту..... | 91 |
| 2.2. Послідовний вплив нейтронів та атомів перезарядки на структуру та оптичні властивості зразків дзеркал W-IG та W-rc..... | 94 |
| 2.2.1. ITER-grade вольфрам – W-IG..... | 94 |
| 2.2.1.1. Структура поверхні..... | 94 |
| 2.2.1.2. Оптичні властивості..... | 97 |
| 2.2.1.3. Модель шорсткої поверхні W-IG..... | 99 |
| 2.2.2. Рекристалізований ITER-grade вольфрам – W-rc..... | 105 |
| 2.2.2.1. Структура поверхні..... | 105 |
| 2.2.2.2. Оптичні властивості..... | 107 |
| 2.3. Порівняльний аналіз результатів дослідження послідовного впливу нейтронів і АП на зразки дзеркал W-rc і W-IG..... | 107 |
| Висновки розділу 2..... | 114 |
| РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ РІЗНИХ СТУПЕНІВ ДЕФОРМАЦІЇ КГЕ, КОМБІНАЦІЇ РККП І КГЕ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВУ CuCrZr..... | 116 |
| 3.1. Вплив низькотемпературної квазігідроекструзії на структуру та фізичні властивості сплаву CuCrZr..... | 116 |
| 3.1.1. Зразки та експериментальні методи..... | 116 |
| 3.1.2. Експериментальні результати..... | 120 |
| 3.1.2.1. Структурні дослідження..... | 120 |
| 3.1.2.2. Механічні та електричні властивості..... | 124 |
| 3.1.3. Обговорення результатів дослідження впливу ступеня деформації низькотемпературного КГЕ на структуру та властивості сплаву CuCrZr..... | 127 |
| 3.2. Вплив різних видів інтенсивної пластичної деформації на структуру та електромеханічні властивості дисперсійно-зміцненого сплаву CuCrZr..... | 133 |
| 3.2.1 Методи обробки та дослідження зразків..... | 134 |
| 3.2.2. Результати експериментальних досліджень..... | 138 |
| 3.2.3. Обговорення експериментальних результатів..... | 145 |
| 3.3. Вплив шорсткої поверхні, утвореної атомами перезарядки, на результати оптичної багато-кутової еліпсометрії..... | 148 |
| Висновки розділу 3..... | 153 |
| РОЗДІЛ 4. СПЕКТРАЛЬНИЙ КВАЗІОПТИЧНИЙ ЕЛІПСОМЕТР-РЕФЛЕКТОМЕТР, КОНСТРУКЦІЯ ТА ПРИНЦИП РОБОТИ..... | 155 |
| 4.1 Квазіоптична схема SQOTER і принцип роботи..... | 155 |
| 4.2. Квазіоптичні елементи та вузли еліпсометра..... | 159 |
| 4.2.1. Порожнистий діелектричний променевод..... | 160 |
| 4.2.2. Хвилеводно-променеводний перехід..... | 165 |
| 4.3.3. Лінійний поляризатор..... | 166 |

| | |
|---|------------|
| 4.3.4. Поляризаційний атенуатор..... | 167 |
| 4.3.5. Обертач площини поляризації..... | 175 |
| 4.3.6. Фазозсувний пристрій (компенсатор)..... | 176 |
| 4.4. Система управління SQOTER та програмне забезпечення..... | 181 |
| 4.5. Тестування SQOTER та точність вимірювань..... | 189 |
| 4.6. Приклади практичних застосувань SQOTER..... | 195 |
| 4.5.1. Вимірювання оптичних констант твердих тіл..... | 195 |
| 4.5.2. Неруйнівний контроль композитів..... | 197 |
| Висновки розділу 4..... | |
| РОЗДІЛ 5. МАСШТАБНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ЛОКАЛІЗОВАНИХ ДЕФЕКТІВ РІЗНОГО ТИПУ НА ДАНІ ЕЛІПСОМЕТРІЇ..... | 201 |
| 5.1. Масштабне моделювання впливу локалізованих дефектів у вигляді паралелепіпеда на дані еліпсометрії та рефлектометрії..... | 201 |
| 5.1.1. Модельні зразки..... | 202 |
| 5.1.2. Експериментальні результати..... | 202 |
| 5.1.3. Вплив локалізованих дефектів у вигляді паралелепіпеда на еліпсометричні параметри у спектральному діапазоні 175–225 ГГц..... | 206 |
| 5.2. Вплив дефекту типу «ямка» на дані суб-ТГц еліпсометрії..... | 210 |
| 5.2.1. Модельні зразки..... | 210 |
| 5.2.2. Експериментальні результати..... | 211 |
| 5.3. Вплив множинних локалізованих дефектів на металевій поверхні на еліпсометричні результати..... | 215 |
| 5.3.1. Метод експерименту та зразки..... | 216 |
| 5.3.2. Результати експерименту..... | 218 |
| 5.3.3 Обговорення результатів..... | 220 |
| Висновки розділу 5..... | 224 |
| РОЗДІЛ 6. ДОСЛІДЖЕННЯ ШОРСТКИХ ПОКРИТТІВ, ОТРИМАНИХ ЗА ДОПОМОГОЮ МІКРОПЛАЗМЕННОГО ОКСИДУВАННЯ..... | 226 |
| 6.2. Метод створення покриттів та зразки..... | 226 |
| 6.3. Методи дослідження зразків..... | 228 |
| 6.4. Експериментальні результати..... | 228 |
| 6.5. Аналіз та обробка результатів експерименту..... | 233 |
| 6.6. Оптичні константи підкладки..... | 237 |
| 6.7. Оптичні константи, отримані в планарних моделях..... | 239 |
| 6.8. Оцінка оптичних констант муліту..... | 242 |
| 6.9. Аналіз планарних моделей..... | 243 |
| 6.10. Просторова будова оксидованого шару..... | 245 |
| 6.11. Кусково-одношарова модель покриття..... | 247 |
| Висновки розділу 6..... | 251 |

| | |
|---|-----|
| РОЗДІЛ 7. ВИЗНАЧЕННЯ ПОРИСТОСТІ ТА ВОЛОГОСТІ ГРАНУЛЬОВАНОГО АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ ЗА ДОПОМОГОЮ СУБ-ТГЦ ЕЛІПСОМЕТРІЇ..... | 253 |
| 7.2. Еліпсометрія та оцінка її можливостей для визначення пористості активованого вугілля..... | 253 |
| 7.3. Зразки та результати експериментів..... | 255 |
| 7.4. Аналіз та моделювання результатів експерименту..... | 259 |
| 7.4.1 Оптичні константи зразків: модель чистої поверхні..... | 259 |
| 7.4.2 Оптичні константи зразків і гранул: модель ефективного середовища зі змінним q | 261 |
| 7.4.3 Вплив вологи на оптичні властивості гранул АВ..... | 265 |
| 7.4.4 Визначення пористості та вологості гранул АВ..... | 267 |
| Висновки розділу 7..... | 275 |
| ВИСНОВКИ..... | 277 |
| ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 281 |

ВСТУП

Актуальність теми. Розробка нових перспективних матеріалів, а також методів їхньої діагностики є одним із ключових напрямів розвитку сучасної та перспективної ядерної і термоядерної енергетики. Зазначені напрями є тісно взаємопов'язаними та спрямованими на розв'язання низки спільних науково-технічних проблем, зокрема подовження ресурсу експлуатації ядерних реакторів, підвищення їхнього коефіцієнта корисної дії, зменшення обсягів радіоактивних відходів та підвищення загального рівня безпеки експлуатації ядерних установок. Ефективне вирішення цих проблем потребує комплексного підходу як до розробки нових матеріалів, так і до вдосконалення методів їхньої діагностики на всіх етапах життєвого циклу ядерних систем.

Сучасні ядерні та термоядерні установки являють собою складні багатокомпонентні комплекси, що включають активну зону, системи першого контуру, парогенератори, системи безпеки, вакуумну камеру, магнітну систему, бланкет, дивертор, кріостат та інші функціональні елементи. Матеріали, що використовуються в зазначених системах, повинні відповідати жорстким експлуатаційним вимогам, зокрема характеризуватися високою радіаційною стійкістю фізичних властивостей, корозійною стійкістю, високими механічними характеристиками, заданими сорбційними властивостями, а також необхідними тепло- та електропровідністями. Для підвищення функціональних характеристик матеріалів широко застосовуються складні методи термомеханічної та електрофізичної обробки, такі як радіальна ковка, методи інтенсивної пластичної деформації, термічна обробка, нанесення захисних покриттів, тощо.

Термомеханічні та електрофізичні обробки, а також умови експлуатації, зокрема радіаційне опромінення, насамперед впливають на поверхню та приповерхневі шари матеріалу. Саме в цих областях формуються максимальні

градієнти температури, напружень і концентрації дефектів, що призводить до зміни структурного стану, фазового складу та функціональних властивостей. Поверхня як зона первинного енерговводу та взаємодії з зовнішнім середовищем визначає початкові стадії деградації та подальшу еволюцію об'ємних характеристик матеріалу. Тому, важливою науково-технічною задачею є дослідження широкого спектру впливів на структуру та фізичні властивості саме поверхні твердого тіла.

Для оцінки структурного стану та фізичних властивостей матеріалів у ядерній енергетиці застосовується комплекс експериментальних методів, кожен з яких надає інформацію про різні рівні структурної організації - від атомного до макроскопічного. До таких методів належать електронна мікроскопія (ТЕМ, SEM), рентгеноструктурний аналіз (XRD), наноіндентування та інші. Водночас більшість зазначених методів є руйнівними або призводять до часткового пошкодження поверхні зразків, а також потребують складної та трудомісткої підготовки. Крім того, існують суттєві обмеження щодо дослідження тонких приповерхневих шарів, оскільки, наприклад, рентгенівське випромінювання характеризується значною глибиною проникнення, що знижує чутливість методу до шарів товщиною менше 100 нм. Додатковим обмежувальним фактором є висока вартість та складність експериментального обладнання.

У зв'язку з вище сказаним існує потреба в розробці та впровадженні прецизійних, відносно простих, неруйнівних методів діагностики поверхневих шарів. Особливе місце серед них посідає оптична еліпсометрія, фізичні основи якої дозволяють з надвисокою чутливістю фіксувати зміни стану поляризації світла при відбитті від поверхні твердого тіла. Висока чутливість еліпсометрії до стану поверхні відкриває унікальні можливості для детектування початкових стадій радіаційного пошкодження на нанорівні, аналізу еволюції оксидних та ерозійних шарів, що утворюються внаслідок взаємодії з плазмою або теплоносієм, моніторингу ефективності термомеханічного зміцнення без

руйнування цілісності зразків, тощо. Однак, еліпсометрія є непрямим методом і для обробки експериментальних даних потребує побудови коректних моделей поверхні, що в рамках загальноприйнятих підходів не завжди є можливим. У зв'язку з чим існує ланка проблем з вирішенням зворотної задачі еліпсометрії для складних поверхонь твердого тіла.

Проте, можливості оптичної еліпсометрії обмежені рядом факторів, таких як прозорість, товщина покриттів, груба шорсткість, тощо. Дану проблему можна вирішити розширенням спектрального діапазону в довгохвильову область спектру. У зв'язку зі значним прогресом, досягнутим в освоєнні міліметрового (1-3 мм) і субміліметрового (0,1-1 мм) діапазонів радіохвиль, і великими можливостями застосування їх для дослідження властивостей речовин, стає перспективним розвиток методу радіохвильової еліпсометрії для розробки безконтактних, неруйнівних, чутливих методів контролю матеріалів та для інших задач науки і техніки. Відносно велика довжина хвилі дозволяє реалізовувати ідеальні модельні системи на міліметровому рівні, у тому числі шорстких поверхонь, що особливо важливо для вирішення зворотних задач оптичної еліпсометрії. Отже, розвиток радіохвильової еліпсометрії не тільки розширює спектр матеріалів для дослідження даним методом, а й дозволяє проводити дослідження безпосередньо «оптичної» еліпсометрії.

Таким чином, робота присвячена вирішенню важливої **проблеми**, а саме створенню фізичних основ еліпсометричних і супутніх оптичних і квазіоптичних методів діагностики змін структури і властивостей широкого класу перспективних матеріалів ядерних установок під впливом опромінення і термомеханічних обробок.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана в рамках НДР в яких дисертант брав участь як виконавець: «Фазові перетворення в анізотропних системах з модульованим впорядкуванням параметрів порядку під впливом опромінювання» (2011-2015) № ДР

0111U002499 «Фазові перетворення в перспективних матеріалах ядерно-енергетичних установок та радіаційностійких матеріалах для електроніки» (2016-2020) № ДР 0116U001000, «Розвиток комплексу спектроскопічних методів діагностики радіаційно-стимульованих структурно-фазових перетворень в конструкційних матеріалах ядерної енергетики та удосконалення теоретичних моделей.» (2017-2021) № ДР 0117U002138, та НДР, в якій брав участь як науковий керівник «Проведення експериментів з масштабного моделювання впливу локалізованих радіаційно-індукованих дефектів поверхні на результати еліпсометрії та рефлектометрії. Обробка отриманих результатів та написання остаточного звіту.» (2022). № ДР 0121U111717.

Мета та завдання дослідження. Метою роботи є вирішення важливої проблеми фізики твердого тіла, а саме створення фізичних основ еліпсометричної діагностики перетворень структури та властивостей перспективних матеріалів ядерних установок під впливом опромінення, термомеханічних та електрофізичних методів обробки. Для цього необхідно вирішити наступний ряд теоретичних та експериментальних завдань:

- Розробити та реалізувати комплекс аналітичних методів, що включає терагерцеву рефлектометрію та еліпсометрію, для дослідження властивостей твердих тіл і експериментального моделювання складних поверхневих структур.
- Розробити програмно-апаратний комплекс для керування терагерцевими еліпсометром та рефлектометром із автоматизованим збором даних.
- Розробити алгоритмічне та програмне забезпечення для первинної обробки експериментальних даних терагерцевої еліпсометрії і рефлектометрії для дослідження параметрів поверхневих і приповерхневих структур твердих тіл.

- Грунтовно обрати перспективні матеріали ядерних установок та режими радіаційного, термомеханічного і електрофізичного впливу для дослідження змін їх структурних та фізичних властивостей.
- Грунтовно обрати матеріал та типи дефектів для експериментального квазіоп-тичного терагерцевого масштабного моделювання впливу поверхневих структур різного типу, характерних для радіаційно пошкоджених металів і сплавів, на результати рефлектометрії та еліпсометрії, а також розробити і виготовити відповідні зразки для проведення експериментів.
- Дослідити зміни структури та фізичних властивостей обраних матеріалів під впливом термомеханічної обробки, опромінення та електрофізичних впливів, а також оцінити результати масштабного моделювання впливу різних поверхневих структур на експериментальні дані еліпсометрії та рефлектометрії.
- Розробити фізико-математичні моделі поверхонь досліджуваних матеріалів та створити алгоритмічні й програмні підходи для обробки й фізично обґрунтованої інтерпретації отриманих експериментальних результатів.
- Узагальнити отримані теоретичні та експериментальні результати, встановити фізичні закономірності взаємозв'язок результатів еліпсометрії та рефлектометрії з структурою та фізичними властивостями ядерних матеріалів, підданих радіаційним, термомеханічним і електрофізичним впливам. Сформулювати науково обґрунтовані положення щодо застосування терагерцевої еліпсометричної діагностики для конт-ролю та прогнозування стану матеріалів ядерних установок.

Об'єкт дослідження. Структура та властивості перспективних матеріалів ядерних установок, багатошарові системи, радіаційно-індуковані утворення на поверхні твердих тіл.

Предмет дослідження. Еволюція структури, властивостей перспективних матеріалів та багатошарових систем під впливом термомеханічних та електрофізичних впливів, методи еліпсометричної діагностики радіаційних та механіко-термічних перетворень.

Методи дослідження. Експериментальні методи дослідження: рівноканальне кутове пресування, квазігідроекструзія, іонне розпилення поверхні, скануюча електронна мікроскопія (JSM-6390LV) з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією, рентгеноструктурний аналіз, інтерферометрія (МП-4), поляризаційна мікроскопія, мікротвердометрія (ПМТ-3), багатокутова та спектральна еліпсометрія, спектральна рефлектометрія, терагерцева еліпсометрія та рефлектометрія.

Теоретичні методи дослідження: методи теоретичної фізики, обчислювальної математики та статистичної обробки експериментальних даних.

Новизна одержаних результатів.

1. Вперше застосовано комплекс оптичних та терагерцевих методик для систематичного дослідження структури та властивостей матеріалів ядерних установок, підданих різноманітним радіаційним, термомеханічним та електрофізичним обробкам. Показано, що оптична еліпсометрія дає змогу ефективно досліджувати процеси розвитку радіаційно-індукованих перетворень на поверхнях матеріалів навіть на ранніх стадіях. Показано, що терагерцеві методи, зокрема еліпсометрія, можуть використовуватися як самостійні, так і доповнювати або верифікувати дані оптичної еліпсометрії.

2. Вперше доведено, що рекристалізація ITER grade W призводить до стабілізації структури його поверхні і, як наслідок, оптичних характеристик, що дозволяє рекомендувати рекристалізований W у якості матеріалу перших дзеркал систем діагностики плазми ITER. Проведені комплексні дослідження

радіаційних перетворень поверхні дозволили з'ясувати фізичні механізми її ерозії під впливом факторів ITER та побудувати моделі шорсткої поверхні. Вперше обґрунтовано модель існування двох типів шорсткості на поверхні W-IG та її модифікацію при рекристалізації.

3. Вперше показано, що різна чутливість оптичних еліпсометрії та рефлектометрії до різномасштабних дефектів (мікрошорсткість і наношорсткість) структури поверхні полікристалічних металів пов'язана з різними фізичними принципами двох методів. Сформовано рекомендації щодо сумісного використання цих двох методів для дослідження матеріалів з різним типом шорсткості.

4. Встановлено вплив ступеня деформації при низькотемпературній квазігідроекструзії (КГЕ) на структуру та електромеханічні властивості сплаву CuCrZr. Показано, що застосування квазігідроекструзії призводить до формування вираженої анізотропної волокнистої структури матриці та включень вторинних фаз, орієнтованих уздовж напрямку екструзії, що зумовлює анізотропію фізико-механічних властивостей матеріалу. У діапазоні еквівалентних деформацій $\epsilon_e = 40\text{--}48\%$ виявлено різку зміну структурних характеристик, зокрема щільності включень вторинних фаз та параметра кристалічної ґратки, яка супроводжується стрибкоподібною зміною електромеханічних властивостей сплаву. Запропоновано і фізично обґрунтовано механізм, згідно якого зазначений ефект зумовлений інтенсифікацією процесів генерації дефектів кристалічної ґратки за низьких температур, що, у свою чергу, впливає на стабільність пересиченого твердого розчину. Показано, що застосування квазігідроекструзії забезпечує досягнення високих механічних характеристик сплаву CuCrZr за одночасного збереження високої електропровідності на рівні понад 80 % IACS, що підтверджує перспективність

використання даного матеріалу для виготовлення конструкційних елементів ядерних установок.

5. Встановлено особливості впливу послідовного рівноканального кутового пресування при температурі 300 К та квазігідроекструзії при температурах 300 К і 77 К на формування структури дисперсійно-зміцненого сплаву CuCrZr. Показано, що РККП призводить до змін у кінетиці розпаду пересиченого твердого розчину та формування анізотропії розподілу включень вторинних фаз. Це, своєю чергою, впливає на динамічні процеси перерозподілу легуючих елементів при термічному старінні і КГЕ. Встановлено, що зразки сплаву CuCrZr, піддані послідовному рівноканальному кутовому пресуванню та квазігідроекструзії при температурі 77 К, характеризуються найвищою радіаційною стійкістю до опромінення атомами перезарядки серед досліджених зразків, що підтверджує перспективність використання даного матеріалу в умовах термоядерних установок.

6. Введено та обґрунтовано поняття «локалізований дефект» поверхні. Побудовано та експериментально підтверджено нову модель поверхні твердого тіла, характерну для радіаційного, електрофізичного та хімічного впливів. Згідно моделі, поверхня представляє собою гладку матрицю сплаву з розподіленими на ній дефектами, характерний розмір яких порівняний з довжиною хвилі зондуючого опромінення, а відстань між ними значно перевищує її розмір. Ця модель дозволила вперше інтерпретувати аномальні кутові залежності еліпсометричних параметрів та усунути розбіжності в результатах, які отримуються при використанні еліпсометрії та рефлектометрії на поверхнях з локалізованими дефектами.

7. Створено автоматизований спектральний терагерцевий еліпсометр-рефлектометр на базі порожнистого діелектричного променевода, що дозволяє

проводити дослідження структур в діапазоні довжин хвиль 0,1-3 мм і кутах падіння 30-80°.

8. Вперше показано, що відхилення від класичної поведінки кутових залежностей еліпсометричних параметрів викликані наявністю локалізованих дефектів або їх конгломератів з розмірами більше або порядку довжини хвилі зондуючого випромінювання. При цьому статистично однорідні дефектні шари (такі як шорсткість, перехідні шари тощо) ніколи не призводять до якісних відхилень від класичних кутових залежностей еліпсометричних параметрів.

9. Вперше показано високу ефективність багатокутової суб-терагерцевої еліпсометрії для діагностики покриттів, отриманих методом мікродугового оксидування. Субтерагерцевий діапазон обрано через довжину хвилі зондуючого випромінювання (2,14 мм), яка значно перевищує розміри шорсткості досліджуваних об'єктів. Це дозволило використовувати наближення ефективного середовища для моделювання шорсткостких та сильно неоднорідних покриттів. Показано, що стандартні багатосарові планарні моделі не дозволяють з достатньою точністю описати дані експериментальної еліпсометрії для досліджуваних зразків. Вперше розроблена кускова модель для аналізу результатів багатокутової еліпсометрії, яка є більш адекватною для описання поверхневих структур з градієнтом властивостей по поверхні зразка, ніж стандартні планарні моделі.

10. Вперше показано високу чутливість терагерцевої еліпсометрії як експрес-методу для дослідження експлуатаційних характеристик (пористості і вологості) гранульованого активованого вугілля, що використовується в системах очищення вентиляційного повітря атомних електростанцій від радіоактивних домішок. Розроблено оригінальні методи експерименту та аналізу еліпсометричних даних для дослідження гранульованих пористих зразків. Вперше запропоновано та фізично обґрунтовано модель ефективного

середовища зі змінним фактором екранування $q(\theta)$, що дозволило врахувати анізотропію макроструктури зразка. Запропонований метод може використовуватись для дослідження властивостей широкого класу гранульованих пористих матеріалів.

Практична цінність одержаних результатів.

- Розроблено комплекс оптичних і терагерцевих методів діагностики структури та властивостей матеріалів ядерної енергетики після радіаційних, термомеханічних та електрофізичних впливів.
- Показано, що W-гс характеризується підвищеною структурною стабільністю та більшою стійкістю до дії нейтронів і атомів перезаряджання порівняно з W-IG. У зв'язку з цим, W-гс може бути рекомендований для виготовлення перших дзеркал діагностичних систем термоядерних установок.
- Встановлено, що проведення КГЕ сплаву CuCrZr після відпалу та гартування забезпечує поєднання високих механічних характеристик і електропровідності. Ва-рювання ступеня деформації під час КГЕ дозволяє цілеспрямовано формувати не-обхідний баланс механічних та електрофізичних властивостей. Послідовне застосування РККП після відпалу і гартування, подальше старіння та КГЕ сприяють більш однорідному розподілу вторинних фаз, підвищенню механічних властивостей і стійкості до розпилення атомами дейтерію.
- Запропонований експрес-метод контролю покриттів, отриманих методом МДО, може застосовуватися як для оптимізації технологічних режимів їх синтезу, так і для діагностики стану покриттів у процесі експлуатації.
- Розроблений неруйнівний експрес-метод одночасного визначення пористості та вмісту вологи у поверхневому шарі гранул активованого вугілля

може бути використаний для планової атестації сорбційних елементів систем вентиляції АЕС.

- Створення терагерцевого комплексу методів розширює можливості неруйнівного контролю матеріалів та забезпечує верифікацію моделей поверхні твердих тіл для підвищення достовірності обробки експериментальних даних.

Особистий внесок претендента. Особисто Коленов І.В.:

- Виконав аналіз наукових літературних джерел за тематикою дослідження; по-становку завдання, а також аналіз основних теоретичних і експериментальних ре-зультатів здійснено спільно з науковим консультантом.
- Отримав основний обсяг експериментальних результатів; брав безпосередню участь в їх обробці та аналізі, виконанні теоретичних розрахунків і розробленні фі-зичних моделей на основі отриманих даних.
- Підготував більшість експериментальних зразків для досліджень; здійснив чи-сельну обробку та моделювання основної частини експериментальних результатів.
- Брав участь у розробленні та створенні терагерцевого еліпсометра-рефлектометра.
- Розробив апаратну та програмну частини системи автоматизації терагерцево-го еліпсометра-рефлектометра; створив програмне забезпечення для обробки експе-риментальних даних.
- Частину експериментів та інтерпретацію їх результатів виконано у творчій співпраці зі співавторами відповідних публікацій.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи доповідалися та обговорювалися на наступних конференціях:

International Conference-School on Plasma Physics and Controlled Fusion and The Adjoint Workshop “Nano- and microsized structures in plasmas” (Kharkiv, Ukraine, 2014); XII Международная конференция "Физические явления в твердых телах" (Харьков, Украина, 2015); 9th Int. Kharkov Symp. on Physics and Eng. of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves (Kharkov, Ukraine, 2016); 2017 IEEE First Ukraine Conf. on Electrical and Computer engineering (Kyiv, Ukraine, 2017); XIII Международная научная и техническая конференция "Проблемы современной ядерной энергетике" (Харьков, Украина, 2017); XIII Int. Scientific and Technical Conference “Problems of modern nuclear power” (Kharkiv, Ukraine, 2017); 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (Lviv, Ukraine, 2019); XV міжнародна наукова конференція Харківського національного університету Повітряних сил імені Івана Кожедуба «Новітні технології для захисту повітряного простору» (Харків, Україна, 2019); «Створення та модернізація озброєння і військової техніки в сучасних умовах» Збірник XIX науково-технічної конференції (м. Чернігів, Україна, 2019); Тези доповідей XIV Міжнародної конференції "Фізичні явища в твердих тілах" (Харків, Україна, 2019); 2020 IEEE 10th International Kharkiv Symposium on Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves (MSMW) (Kharkiv, Ukraine, 2020); Multiscale Phenomena in Condensed Matter Online conference for young researchers (Kraków, Poland, 2021); 2021 IEEE 3rd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (UKRCON) (Ukraine, 2021); 6 Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості» (Харків, Україна, 2021); XIX international scientific conference electronics and applied physics APHYS (Kyiv, Ukraine, 2023).

Публікації. Всього за темою дисертації опубліковано 43 роботи, з них 23 статті в спеціалізованих фахових виданнях серед яких 20 індексуються в наукометричній базі даних Scopus, 11 належать до квартиля Q3, 7 належать до

квартіля Q1 та Q2, 9 статей у збірниках праць міжнародних конференцій та 11 тез доповідей міжнародних наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, огляду літературних джерел, 6 основних розділів, висновків та списку використаних джерел із 394 найменувань на 45 сторінках. Об'єм основного тексту складає 279 сторінок.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ ТА ДІАГНОСТИКА ПЕРСПЕКТИВНИХ МАТЕРІАЛІВ ЯДЕРНИХ УСТАНОВОК (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

У XXI сторіччі людство стикається зі все більш серйозною енергетичною кризою. З виснаженням традиційних копалин енергоресурсів потреба у нових джерелах енергії стає дедалі гострішою. Керований термоядерний синтез вважається найбільш перспективним новим джерелом енергії для вирішення енергетичної кризи, пропонуючи переваги доступності палива, безпеки та відсутності радіоактивних ядерних відходів. [1-4].

Ряд проектів, таких як NIF, ITER та ін., дозволили низці компаній з державним та приватним фінансуванням запропонувати низку стартапів по розробці установок ядерного синтезу для виробництва енергії, призначені для комерційного використання у найближчій перспективі. Більшість установок для термоядерного синтезу в найближчому майбутньому будуть використовувати процес дейтерій-тритієвого (DT) синтезу, який є найбільш доступним із усіх можливих процесів із використанням сучасних технічних засобів. Реакція DT-синтезу виробляє 17,6 MeV, розділених між нейтроном з енергією 14,1 MeV та α -частинкою з енергією 3,5 MeV [4]. Системи, що використовують реакцію DT-синтезу, також мають генерувати або відтворювати тритій (T). Високі теплові потоки, високі енергії нейтронів, відтворення тритію висувають високі вимоги до фізичних характеристик конструкційних матеріалів, що контактують з плазмою [4-11]. Існує кілька способів утримання плазми здійснення термоядерного синтезу [2]. Практично всі вони стикаються з аналогічними проблемами, пов'язаними з відведенням тепла та стійкістю матеріалів до інтенсивного опромінення.

1.1 Перспективні матеріали термоядерних установок

Існує велика кількість експериментальних установок на національному та міжнародному рівнях, що використовують сильні магнітні поля для утримання плазми, більшість з яких побудовані за схемою «Токамак» або «Сферомак», а деякі – за схемою із зворотним полем [5]. Одним з провідних міжнародних проектів з магнітним утриманням плазми є Міжнародний термоядерний експериментальний реактор (ITER), що є великим токамаком, який в даний час будується на півдні Франції за участю великої кількості країн-учасниць. Після запуску в експлуатацію ITER буде побудовано демонстраційну електростанцію DEMO [7], плани якої вже розробляються. Корпус токамака є кільцевою вакуумною камерою, оточеною котушками. Хоча створюване сильне магнітне поле здатне утримувати більшу частину високотемпературної плазми, її частина неминуче бомбардуватиме стінки вакуумної камери і дивертор, викликаючи серйозне погіршення експлуатаційних характеристик матеріалу стінок і навіть впливаючи на термін служби конструкції та безпеку енергетичної установки [7-14]. Матеріали, які безпосередньо піддаються дії плазмового опромінення під час експлуатації, називаються матеріалами, зверненими до плазми (МЗП). Елементи, що контактують з плазмою, та їх опорні конструкції, які називаються «першою стінкою» (ПС), піддаються впливу високих температур, радіації та інших екстремальних факторів. Ці дві конструкції працюють у тандемі і повинні витримувати поверхневі теплові потоки (~ 10 МВт/м²) та нейтронні опромінення ($> 10^{20}$ н/см²с). В процесі експлуатації дивертор піддається впливу низькоенергетичної (< 100 еВ з щільністю $10^{22} \sim 10^{25}$ м⁻²·с⁻¹) плазми D/T, і високоенергетичного (14 МеВ щільністю 8×10^{18} м⁻² с⁻¹) нейтронного потоку високої енергії, високим тепловим навантаженням, [1] і перехідним процесам. У таких складних умовах експлуатації стабільність конструкційних матеріалів дивертора має вирішальне значення для нормальної роботи всього токамака.

Розробка як ITER, так і DEMO закладає основу для поточних підходів до вибору матеріалів МЗП/ПС. В даний час розглядаються та реалізуються різні варіанти конструкції МЗП/ПС для ITER та інших установок з магнітним утриманням плазми. Деякі з них використовуватимуть інші види термоядерного палива для пом'якшення взаємодії плазми з МЗП.

Можливі варіанти розвитку конструкцій систем утримання високотемпературної плазми для комерційної термоядерної енергетики представлені у таблиці 1.1 [8]. Прогнози для термоядерних енергетичних систем демонструють необхідність безперервної роботи системи за високих температур. Якщо припустити, що майбутні системи будуть використовувати DT-синтез, відтворення тритію також матиме важливе значення. Перехід до вищих температур і безперервної роботи означає, що альтернативними варіантами теплоносія можуть бути гелій, розплавлені солі або рідкометалеві теплоносії. Максимальний рівень нейтронного пошкодження МЗП/ПС в таблиці вказує на очікуваний рівень пошкоджень наприкінці терміну служби МЗП/ПС, перш ніж буде потрібна їх заміна.

Дорожні карти, представлені в таблиці 1.1, є лише одним з можливих еволюційних шляхів, поточного передбачуваного розвитку від ITER до DEMO і до комерційно життєздатної магнітної системи.

Експериментальну установку термоядерного синтезу (FNSF) [8] було спроектовано як один із способів створення відносно компактного випробувального стенду для розробки матеріалів та магнітних систем. Концепція полягала в розробці системи синтезу D-T, яка б об'єднала передбачувані умови ITER і DEMO в масштабі, що дозволяє вивчати вплив значних доз опромінення для матеріалів, відтворення тритію, а також розробки або атестації компонентів.

Таблиця 1.1

Дорожні карти та умови експлуатації МЗП/ПС [8].

| Умови експлуатації | ITER | FNSF | DEMO | Промисловий реактор |
|----------------------------------|---------------------|---|-------------|---------------------|
| Термін здачі в експлуатацію | 2035 | - | 2050 | 2060 |
| Максимальне нейтронне ушкодження | 3 зна | 39-80 зна | 100-150 зна | 150-200 зна |
| Тривалість підтримки плазми | 500-3000 с | 1-5 дней | 15-365 днів | >365 днів |
| Коефіцієнт відтворення тритію | 0 | ~1.0 | 1.05+ | 1.05 |
| Температура бланкету | 285 °C | 550 °C | 550 °C | 550 °C |
| Матеріали | | | | |
| МЗП | W, Be | W, SiC, SiC/SiC, C, композити на основі C | | |
| ПС | RAFM, CuCrZr/316 SS | RAFM, V, SiC, SiC/SiC, C, композити на основі C | | |
| Бланкет | - | PbLi, SnLi, Li-кераміка та інші помножувачі нейтронів | | |

Як видно з таблиці 1.1, W і CuCrZr є перспективними функціональними матеріалами ITER та інших ядерних установок. Тому далі розглянемо їхню структуру, властивості та перспективи використання в ядерних установках.

1.2. Застосування, структура, властивості та радіаційна стійкість W

Вольфрам є найбільш перспективним кандидатом у якості матеріала, що контактує з плазмою, в термоядерних реакторах завдяки високій температурі

плавлення, високій теплопровідності, низькій швидкості розпилення та низькій розчинності тритію. W був обраний як матеріал-кандидат для диверторів як в проєкті ITER, так і в інших установках термоядерного синтезу [1, 3-11]. Також W є перспективним матеріалом для дзеркал діагностичних систем ITER [17-21]. Однак в процесі експлуатації перелічені вище елементи піддаються впливу радіаційного опромінення (нейтронне опромінення і атоми перезарядки), що призводить до утворення на поверхні матеріалу мікро- і наномасштабних структурних пошкоджень, таких як блістеринг, пори і поверхневі наноструктури, що призводить до зниження коефіцієнта дзеркального відбиття, теплопровідності, поверхневого зміцнення та крихкості, відповідно матеріал стає більш схильний до поверхневого розтріскування та розшарування, що впливає на експлуатаційні характеристики конструкцій і, таким чином, ставить під загрозу безпеку експлуатації термоядерного реактора [10, 22-25].

Далі наведено огляд робіт, присвячених поведінці структури та властивостей W під дією опромінення плазмою високої щільності (H/D). Розглянуто утворення блістерингу на поверхні вольфраму (W) та його експлуатаційних характеристик. Надано довідкові матеріали щодо оптимізації мікроструктури та експлуатаційних характеристик вольфраму (W), підвищення безпеки та стабільності роботи токамака, а також продовження терміну його служби.

1.2.1. Блістеринг у W та механізми його утворення, мікро- та наномасштабні радіаційно-індуковані дефекти. Блістеринг та процеси, пов'язані з його зародженням, є найбільш поширеним типом мікро- та наномасштабних пошкоджень вольфраму, опроміненого плазмою. Механізм зародження блістерингу на даний момент остаточно не зрозумілий і вимагає подальшого вивчення. У ряді статей [26-51] розглядається характер пошкоджень вольфраму, опроміненого плазмою H/D, і докладно описується поточний стан

досліджень із двох точок зору: утворення блістерингу на поверхні та експлуатаційні характеристики. Зародження та зростання блістерингу пов'язані з такими дефектами, як вакансії та дислокаційні петлі [22, 27-51], запропоновано механізми цих процесів.

Вище перелічені радіаційно-індуковані дефекти можуть призвести до зниження теплопровідності, механічних властивостей та експлуатаційних характеристик вольфраму, а також до різної поведінки пошкоджень в умовах роботи термоядерної установки (різного роду потужні радіаційні дії) [22, 52-58]. З наведених робіт можна зробити висновок, що необхідним є встановлення внутрішнього зв'язку між мікроструктурою, мікро- та наномасштабними пошкодженнями та експлуатаційними характеристиками, що дозволить підвищити експлуатаційні характеристики та продовжити термін служби за рахунок управління мікроструктурою вольфраму.

1.2.2. Стійкість поверхні W до розпорошення плазмою. Важливим параметром функціональних матеріалів, що контактують із плазмою, є низька швидкість розпилення. Це пов'язано з тим, що розпилення поверхневих атомів призводить не тільки до погіршення властивостей поверхні розпорошеного матеріалу, але також до надмірного охолодження плазми та зупинки реакції, або може призвести до повторного осадження на інших ділянках стінки реактора, що може вплинути на його роботу. Вольфрам має досить низьку швидкість розпилення [59-61], що робить його кращим МЗП, у тому числі як перші дзеркала (ПЗ).

Коефіцієнт розпилення поверхонь вольфраму раніше вивчався як експериментально, так і теоретично [62-66]. Вже з середини 20 століття було проведено безліч досліджень розпилення поверхонь вольфраму високоенергетичними іонами [67, 68]. Було отримано коефіцієнт розпилення для широкого діапазону енергій іонів. Також було помічено, що коефіцієнт

розпилення залежить від маси падаючого іона [61]. Багато досліджень було проведено як на чистих, так і на модифікованих поверхнях, наприклад, імплантованих гелієм [64, 65]. Проте більшість досліджень, як експериментальних, і теоретичних, було проведено при перпендикулярному опроміненні поверхні. Деякі дослідження проводилися з різними кутами падіння іонів, але, як і більшість інших, вони були зосереджені на деяких вольфрамових низькоіндексних поверхнях [62, 63, 69]. У [70] було проведено моделювання розпилення W на випадкових поверхнях, однак порівняння з низькоіндексними поверхнями та дослідження впливу кута падіння не були представлені.

У роботі [17] наведено результати великої дослідницької програми, проведеної як у токамаках, так і в лабораторіях: експонування дзеркал з різних матеріалів, детальні дослідження поверхонь, розробка методів очищення та захисту. Актуальність таких дослідження пов'язана з тим, що металеві дзеркала стануть найважливішими компонентами всіх оптичних методів діагностики та візуалізації термоядерних пристроїв наступних етапів. Передача світлових сигналів здійснюватиметься за допомогою дзеркал, які є першими компонентами перископічних систем, що направляють світло у захисному блоці. Згідно з поточним планом, у ITER буде близько 80 перших дзеркал [61]. Тому їхня продуктивність має вирішальне значення для надійної діагностики плазми та безпечної експлуатації. Основне занепокоєння викликає погіршення відбивної здатності через явища, що виникають при взаємодії плазми з поверхнею: ерозії та осадження.

Дані, отримані в ході аналізу 15 дзеркал (стінка та дивертор), експонованих в ході експерименту ILW-3, та 10 дзеркал дивертора, використаних в ході експерименту ILW1-3 [17], надають критично важливу інформацію для проектування діагностичних компонентів у майбутніх термоядерних установках. З цих результатів можна зробити два важливі висновки. Перший полягає в тому,

що всі випробування дивертора (JET-C та JET-ILW) незмінно показують повну втрату відбивної здатності всіх дзеркал, незалежно від їхнього розташування, через осадження інших матеріалів на поверхню дзеркала. Швидкість росту таких шарів у JET-ILW з берилієм у якості основного компоненту в осадженні приблизно в 20 разів менше, ніж у випадку з вуглецевим МЗП, але кінцевий результат настільки ж негативний. Якби подібні ефекти виникали в реакторі аналогічної інтенсивності і призводили до поступового погіршення відбивної здатності протягом дуже невеликої кількості розрядів, то ні періодичне очищення, ні заміна дзеркал не розглядалися б як ефективне рішення. З іншого боку, можна виявити дзеркала основної камери з дуже невеликою зміною повного та дифузного відбиття дзеркал, розташованих глибоко в каналах. У дослідженнях перших дзеркал ще багато невирішених питань. Можна виділити деякі з них: дослідження стійкості до розпилення дзеркал (у тому числі W) з різною структурою, випробування в інших місцях, тестування різних форм каналів та методів захисту дзеркал, експерименти з циклами експозиції/очищення, що повторюються, демонстрація очищення на місці. Паралельно слід спрямовувати зусилля в напрямку розвитку методів ранньої діагностики перших дзеркал.

1.3. Структура та фізичні властивості сплаву Cu-Cr-Zr

CuCrZr – це дисперсійно-зміцнений мідний сплав, що характеризується порівняно високою міцністю навіть за підвищених температур, високою зносостійкістю та високою стійкістю до відпуску порівняно з більшістю сплавів на основі міді [71, 72]. В даний час CuCrZr є основним кандидатом у якості матеріалу для тепловідвідних компонентів з високою щільністю теплового потоку та компонентів, звернених до плазми та дивертора EU-DEMO [73]. Нижня межа робочої температури під опроміненням лежить в межах від 150 до 250 °C [3]. Рекомендована верхня межа температури становить 350 °C для тривалої

експлуатації [74]. Механічні властивості та теплопровідність цього сплаву є одними з ключових властивостей, які становлять інтерес при проектуванні компонентів для термоядерних енергетичних установок [71].

1.3.1. Хімічний склад, стандартна термомеханічна обробка та мікроструктура сплаву Cu-Cr-Zr. Відсотковий вміст хімічного складу у сплаві CuCrZr визначається необхідними механічними та електричними властивостями. Вміст Cr повинен бути досить високим, що перевищує межу розчинності при температурі відпалу при створенні пересиченого твердого розчину, щоб компенсувати неоднорідність розподілу Cr, і досить низьким, щоб запобігти утворенню великих включень Cr, які можуть викликати крихкість сплаву. Zr необхідний поліпшення однорідності розподілу включень, підвищення пластичності і втомної міцності [75, 76]. Zr також збільшує розчинність Cr у системі Cu-Cr-Zr. Вміст P має бути якомога нижчим, щоб мінімізувати утворення великих включень вторинних фаз, які стабільні при температурах відпалу ~1050 °C [77, 78]. Існують різні стандарти, що визначають діапазони хімічного складу для сплаву CuCrZr, наприклад EN12163 [79] і C18150 [80]. У сплаві CuCrZr марки ITER (CuCrZr-IG) склад наступний (мас.%): Cr: 0,6-0,9 мас.%, Zr: 0,07-0,15 мас.% [72]. Інші другорядні легуючі елементи (Fe, Si, Co, Cd, O) рідко згадуються у літературі, присвяченій сплаву CuCrZr-IG.

Стандартна термообробка сплаву Cu-Cr-Zr складається з наступних етапів: відпал при температурі 980-1000 °C протягом 1 години, загартування у воду, старіння при температурі 450-480 °C протягом 2-4 годин [81]. Відомо, що властивості сплавів CuCrZr є чутливими до термічної обробки. Так, механічні властивості, а також інші фізичні властивості, наприклад, електро- та теплопровідність, можуть змінюватися в залежності від температури та тривалості відпалу у сольовій ванні та старіння. Швидкість охолодження також є фактором, що впливає на властивості матеріалу. Наприклад, в [82] порівнюються

межа плинності і межа міцності на розрив, а також мікроструктура зразків з різними швидкостями охолодження і різними періодами старіння, і максимальна міцність досягається при температурі старіння 440 °С незалежно від швидкості охолодження. При одній і тій же температурі старіння міцність збільшується зі збільшенням швидкості охолодження, але різниця в міцності зменшується при старінні сплавів CuCrZr вище 580 °С.

Для застосування в ITER або EU-DEMO у майбутньому для CuCrZr передбачено декілька видів термічної обробки:

а) SAA - відпал для створення пересиченого твердого розчину при 980-1000 °С протягом 30-60 хв, загартування у воді і старіння при 460-500 °С протягом 2-4 ч. [72, 83, 84].

б) SA_{sw}A - відпал для створення пересиченого твердого розчину при 980~1000 °С протягом 30~60 хв, подальше загартування у воді, додаткова холодна деформація (ступінь деформації 40~70%) і старіння при температурі 450~470 °С протягом 2~4 год. [84].

в) SCA - обробка методом SAA, обробка методом гарячого ізостатичного пресування при 1040 °С протягом 2 год. при 140 МПа, потім відпал для створення пересиченого твердого розчину при 980 °С протягом 0,5 год зі швидкістю охолодження 50-80 °С/хв до 500 °С, кінцеве старіння при 560 °С протягом 2 годин [83].

г) SA_{over}A – відпал для створення пересиченого твердого розчину та старіння в неоптимальних умовах (перестарювання) для отримання специфічних властивостей [84].

д) PA - описаний у серії статей [85-87], матеріал наданий компанією Outokumpu Oyj (Фінляндія): відпал для створення пересиченого твердого

розчину при 960 °C протягом 3 год, загартування у воду і потім первинне старіння (PA) при 460 °C протягом 3 год.

Найчастіше згадувана у літературі термічна обробка - SAA (від англ. Solution Annealing and Aging, «відпал у розчині та старіння»). SAcwA включає холодну обробку перед старінням. SCA включає обробку гарячим ізостатичним пресуванням (HIP). SAoverA означає перестаріння. PA – первинне старіння.

Типова мікроструктура сплаву Cu-Cr-Zr після обробки SAA представлена на рис. 1.1 а.

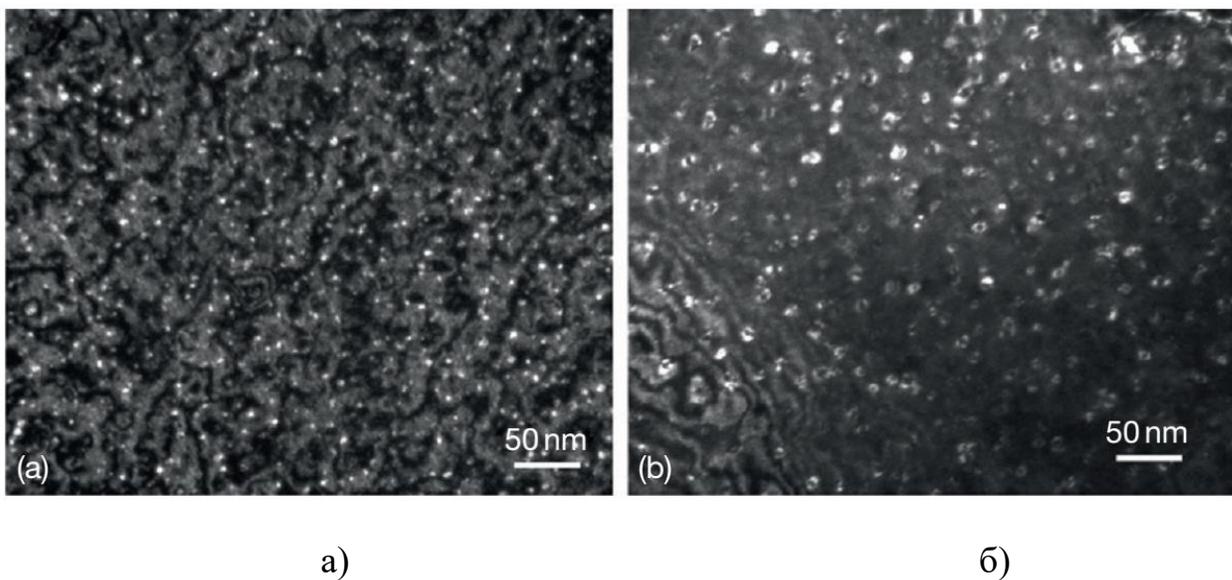


Рис. 1.1. Електронно-мікроскопічні знімки сплавів Cu-Cr-Zr, підданих різним термомеханічним обробкам: а) – твердий розчин після загартування у воду та старіння; б) – твердий розчин після гарячого ізостатичного пресування, повільного охолодження та старіння [93, 94]

Сплав є рівноосною зеренною структурою з хаотично розташованими зонами Гіньє-Престона [88] (темні точки) і невеликою кількістю вторинних фаз. При старінні зазвичай спостерігається гетерогенний розпад пересиченого твердого розчину (виділення включення вторинних фаз на міжзеренних межах і дислокаціях), хоча можуть спостерігатися включення і всередині зерен [89].

Щільність включень вторинних фаз становить близько 10^{22} мм⁻³ розміром близько 3 нм. Також у сплаві Cu-Cr-Zr спостерігалася низька концентрація фази хрому мікронних розмірів та межзеренні межі без будь-яких включень [90-93]. Як показано у цих роботах, така мікроструктура забезпечує найкраще дисперсійне зміцнення, високі тепло- та електрофізичні характеристики.

Сплав Cu-Cr-Zr схильний до подальшого старіння і рекристалізації при тривалому впливі підвищених температур. Так, після тривалого старіння була виявлена менша концентрація ($\sim 1,9 \times 10^{21}$ м⁻³) більших за розміром (9 нм) пов'язаних і не пов'язаних з матрицею включень вторинної фази (див. рис. 1.1 б) [94]. У цій же роботі наведено результати більш тривалого старіння при більш високих температурах (SAoverA). Термомеханічна обробка (SAcWA) включала наступні етапи: гаряче ізостатичне пресування при температурі 1040 °C і тиску 140 МПа протягом 2 годин, відпал при температурі 980 °C протягом 30 хвилин з повільною швидкістю охолодження (50-80 °C/хв.) в інтервалі 980-500 °C та старіння 560 °C протягом 2 годин. Розмір зерна становив понад 500 мкм, порівняно з вихідним, близько 27 мкм. Це свідчить про схильність Cu-Cr-Zr до рекристалізації та перестарювання, що негативно позначається на механічних характеристиках матеріалу. Для глибшого розуміння можливого фазового складу та мікроструктури ДУ сплаву Cu-Cr-Zr розглянемо результати досліджень етапів розпаду пересиченого твердого розчину при старінні.

Існує ряд робіт, присвячених дослідженню етапів розпаду пересиченого твердого розчину Cu-Cr-Zr та співвідношення орієнтацій вторинних фаз [95, 96]. Зазвичай виділяють наступні етапи розпаду пересиченого твердого розчину: пересичений твердий розчин → кластери, збагачені легуючими домішками → метастабільні впорядковані фази з ГЦК решіткою → упорядковані фази з ОЦК кристалічною решіткою. Орієнтація вторинних фаз щодо зерен матриці на ранніх стадіях випадання – Нішіяма-Вассермана, за пізніх – Курдюмова-Сакса. Такі ж

механізми розпаду пересиченого твердого розчину описані в [97]. Ці дані свідчать про когерентність вторинних фаз малого розміру матриці. Далі розглянемо основні фізико-механічні властивості дистанційного сплаву після стандартної термомеханічної обробки.

1.3.2. Фізико-механічні властивості металу Cu-Cr-Zr. Порівняння властивостей Cu та сплаву Cu-Cr-Zr наведено у таблиці 1.2 [93]. Такі фізичні властивості сплаву Cu-Cr-Zr, як температура плавлення, щільність, модуль Юнга, теплопровідність майже ідентичні властивостям чистої міді.

Таблиця 1.2

Фізичні властивості чистої міді й сплаву Cu-Cr-Zr [98].

| | Cu | Cu-Cr-Zr |
|------------------------------|------|----------|
| Температура плавлення, °C | 1083 | 1075 |
| Щільність, г/см ³ | 8,95 | 8,90 |
| Теплопровідність, Вт/(м·К) | 391 | 314-335 |
| Модуль Юнга, ГПа | 117 | 123 |

Високі електро- та теплофізичні властивості пов'язані з тим, що сплав Cu-Cr-Zr містить невелику кількість включень вторинних фаз і матриця практично вільна від домішок. Тому перелічені властивості цього сплаву наближаються до властивостей чистої міді.

Електропровідність міді та мідних сплавів є також важливою характеристикою і може бути знижена такими факторами: коливаннями кристалічних ґрат, її недосконалістю, наприклад, наявністю розчинених атомів, вакансій, дислокацій, межзеренних кордонів [99]. Перелічені механізми адитивно

збільшують електроопір. Як і інших металах теплопровідність пов'язані з електропровідністю законом Відемана-Франца [100]. Також відомо, що електропровідність чистої міді більш чутлива до температури, ніж до механічного зміцнення та розміру зерна [98]. Так, механічне зміцнення може знизити електропровідність лише на 2-3 %, що дозволяє значно підвищувати механічні властивості матеріалу без значної шкоди електрофізичним характеристикам.

Далі детальніше розглянемо механічні властивості Cu-Cr-Zr після різних методів обробки: модуль Юнга, діаграми розтягування, межа плинності та межа міцності при розтягуванні, рівномірне та повне подовження. Надійні значення модуля Юнга одержані з ультразвукових вимірювань, а саме динамічним методом. Однак досі немає жодного доступного звіту, в якому стверджувалося б, що модуль Юнга вимірюється цим динамічним методом. Отже, передбачається, що всі наявні модулі Юнга CuCrZr визначаються з кривих напруга-деформація при розтягуванні. На рис. 1.2 зібрані дані модуля Юнга для зразків SAA та SAcwA з кількох джерел [71, 78, 101-103]. Середні та мінімальні криві побудовані для зразків SAA та SAcwA.

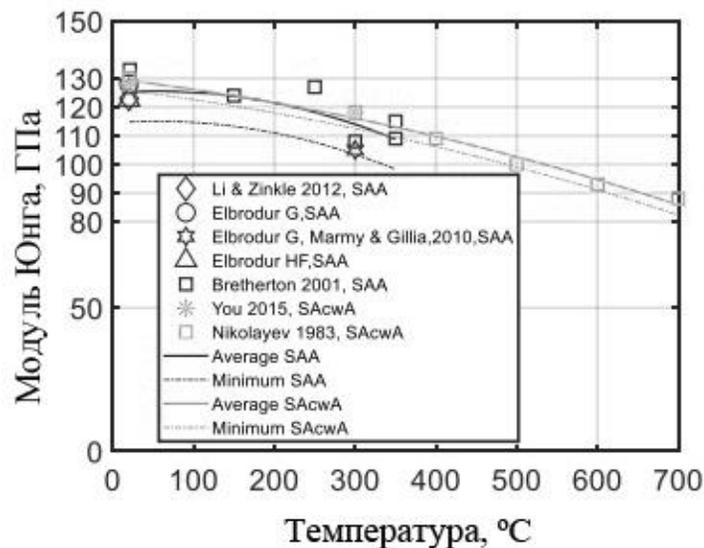


Рис. 1.2. Залежність модуля Юнга від температури [71, 78, 101-103]

Розрахункові рівняння для теоретичної залежності модуля Юнга від температури такі:

$$E_{\text{сер, SAA}}(T) = -1,9234 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 2,1233 \cdot 10^{-2} \cdot T + 124,91. \quad (1.1)$$

$$E_{\text{сер, SAcwA}}(T) = -4,1707 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 3,3692 \cdot 10^{-2} \cdot T + 129,91. \quad (1.2)$$

Криві розтягування доступні для кількох температур випробувань: кімнатної, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 400°C, 500°C та 600°C. Межі текучості ($\sigma_{0,2}$) та міцності у діапазоні температур від 20 до 700 °C зібрані з різних джерел [71, 72, 82–85, 104–107] (рис. 1.3 та рис. 1.4). Скориговані середні криві межі текучості за температурами випробувань є квадратичними, тоді як виявлено лінійні залежності між $\sigma_{\text{в}}$ та температурами випробувань для обох груп зразків - з холодною обробкою або без неї.

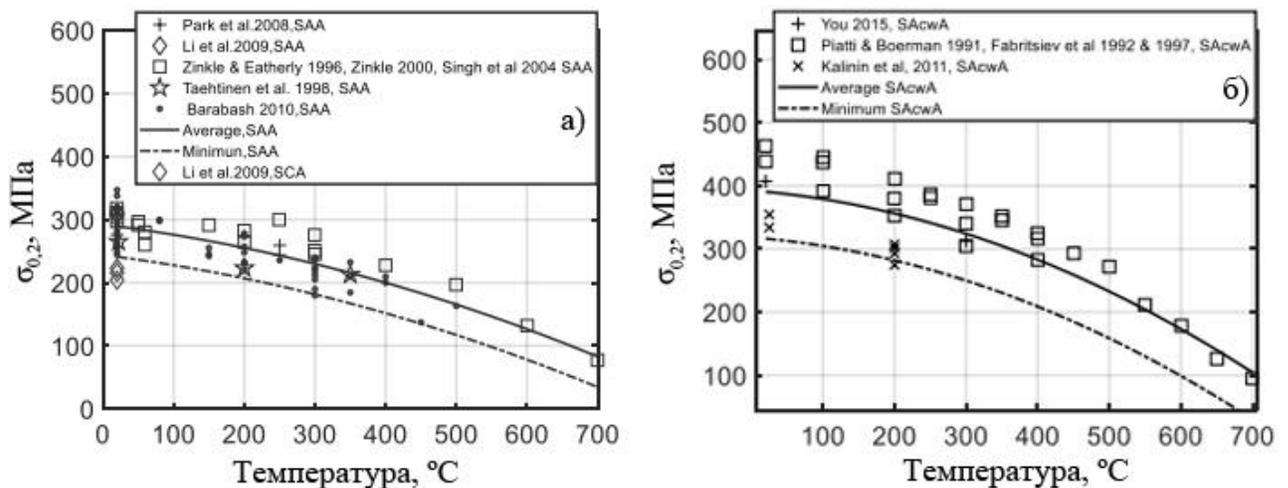


Рис. 1.3. Температурні залежності межі текучості для SAA та SCA а) і SAcwA б) [71, 72, 82–85, 104–107]

Рівняння для апроксимуючих залежностей $\sigma_{0,2}(T)$ та $\sigma_{\text{в}}(T)$ такі:

$$\sigma_{0,2\text{SAA}}^{\text{сер}}(T) = -2,2847 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 0,13931 \cdot T + 292,19. \quad (1.3)$$

$$\sigma_{0,2\text{SAcwA}}^{\text{сер}}(T) = -4,5936 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 0,089841 \cdot T + 392,46. \quad (1.4)$$

$$\sigma_{BSAA}^{cep}(T) = -0,42631 \cdot T + 413,45. \quad (1.3)$$

$$\sigma_{BSAcwA}^{cep}(T) = -0,4219 \cdot T + 495,4. \quad (1.4)$$

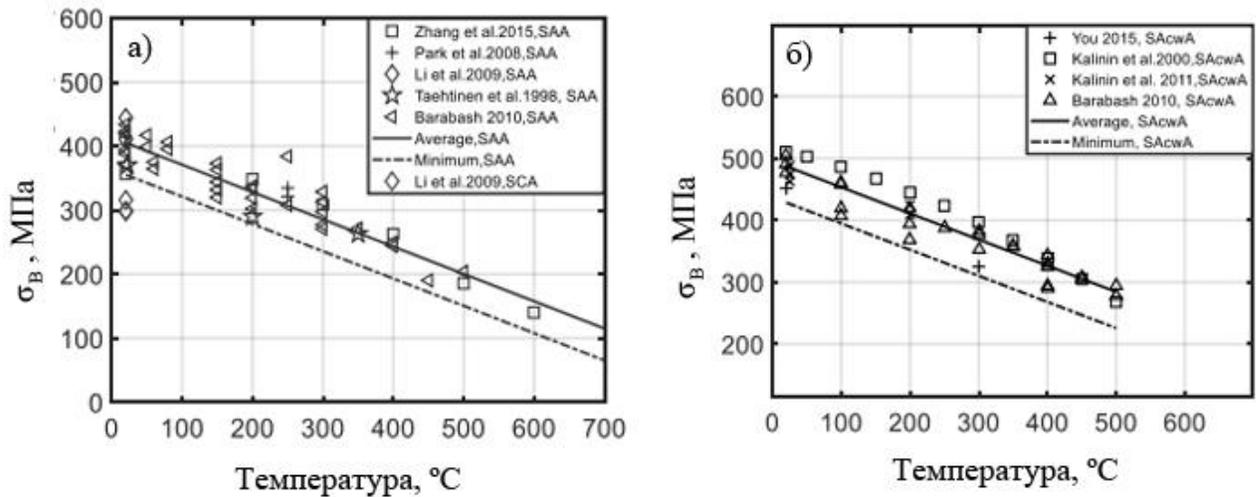


Рис. 1.3. Температурні залежності межі міцності для SAA та SCA а) і SAcwA б)
[71, 72, 82–85, 104–107]

Порівнюючи межі міцності різних груп зразків, виявлено, що холодна деформація підвищує як межу текучості, так і межу міцності приблизно на 100 МПа. Зразки, що пройшли ізостатичне пресування (SCA), мають відносно нижчі межу текучості та межу міцності. Однак дані для зразків, які пройшли обробку SCA, доступні лише при кімнатній температурі [83]. Для оцінки впливу обробки SCA необхідні додаткові експерименти на зразках, підданих SCA-обробці, при підвищених температурах.

Нижче на рис. 1.4 наведені дані про рівномірне та повне подовження різних зразків CuCrZr. У порівнянні з іншими властивостями матеріалу, значення подовження зустрічаються відносно рідко, і їх розкид занадто великий, щоб надати переконливі усереднені температурні залежності. Незважаючи на розкид даних, усе ще очевидно, що холодна обробка зменшує як рівномірне, так і повне подовження. Варто звернути увагу, що обробка гарячим ізостатичним

пресуванням знижує як міцнісні характеристики, так і подовження, тоді як холодна обробка зменшує подовження, але підвищує міцність.

Електропровідність міді та мідних сплавів є однією з найважливіших характеристик і може знижуватися такими факторами: коливаннями кристалічної решітки, її недосконалістю, наприклад, наявністю розчинених атомів, вакансій, дислокацій, міжзернових границь [108]. Перераховані механізми адитивно збільшують електроспротив. Як і в інших металах, теплопровідність пов'язана з електропровідністю законом Відемана-Франца [109]. Також відомо, що електропровідність чистої міді більш чутлива до температури, ніж до механічного зміцнення та розміру зерна [98]. Так, механічне зміцнення може знизити електропровідність лише на 2–3 %, що дозволяє значно підвищувати механічні властивості матеріалу без істотного погіршення електрофізичних характеристик.

1.3.3. Вплив дефектів матриці на перерозподіл включень вторинних фаз мідного сплаву Cu-Cr-Zr. Як згадувалося вище, сплав Cu-Cr-Zr рекомендований для створення тепловідвідних елементів та електричних контактів ITER. Тому велика кількість робіт присвячена впливу факторів ITER на мікроструктуру, електрофізичні та механічні властивості ДУ сплаву Cu-Cr-Zr [110–133]. Огляд цієї літератури корисний як для оцінки стійкості мікроструктури Cu-Cr-Zr до будь-яких зовнішніх впливів, так і з точки зору впливу дефектів, створених радіаційним впливом, на перерозподіл включень вторинних фаз. Огляд радіаційної стійкості електрофізичних та механічних властивостей виходить за рамки цього огляду, тому далі розглянуто вплив дефектів матриці на перерозподіл вторинних фаз.

Спочатку розглянемо зміну структури матриці та типи дефектів, що утворюються під радіаційним впливом у міді та мідних сплавах [111, 114, 115, 127, 128]. Нейтронне опромінення при кімнатних температурах призводить до

утворення кластерів дефектів малих розмірів, дислокацій та дефектів упаковки. При температурах близько 150–180 °С щільність кластерів дефектів зменшується разом із ростом пор [129, 130]. У [131, 132] показано, що щільність дефектів упаковки складала $\sim 2\text{--}4 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$, кількість дислокацій – $5 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$ при дозі опромінення близько 0,01 зна та температурі 100 °С. Розмір дефектів упаковки відносно малий, близько 2–3 нм. При збільшенні дози опромінення до 0,1 зна їх щільність зростає, при цьому розмір дефектів не залежить від дози опромінення та температури. Також щільність дислокацій відносно низька, і їх кількість при опроміненні значно не збільшується [128].

Дефектна мікроструктура опроміненого сплаву Cu-Cr-Zr аналогічна мікроструктурі опроміненої чистої міді [131, 133]. Також нейтронне опромінення може активувати більш інтенсивне випадіння вторинної фази. Так, в опроміненому Cu-Cr-Zr при температурі 100 °С кількість включень вторинних фаз зменшилась, проте їх середній розмір збільшився [91, 131].

Також варто розглянути утворення дефектів та перерозподіл включень вторинних фаз у вже деформованому сплаві. У роботах [91, 131, 134, 135] детально вивчена деформована мікроструктура сплаву Cu-Cr-Zr, опроміненого нейтронами, проведено порівняння з OFHC-Cu. Було виявлено дислокації після опромінення нейтронами дозою 0,2–0,3 зна при 100 °С. При цьому дислокації почали формуватися ще до досягнення кінцевої дози опромінення. Детальне вивчення показало, що у сплаві Cu-Cr-Zr дислокації слугували осередками для скупчення кластерів дефектів та утворення вторинної фази.

З вищесказаного випливає, що властивості сплаву Cu-Cr-Zr сильно залежать від термомеханічної обробки. Цей сплав схильний до розм'якшення при підвищених температурах через рекристалізацію як матриці, так і включень вторинної фази. Також при виникненні дефектів кристалічної решітки під впливом будь-яких факторів вони слугують осередками для подальшого розпаду

перенасиченого твердого розчину, що й визначає особливості розподілу включень вторинних фаз у матриці.

Більшість вище згаданих досліджень мікроструктури та властивостей сплаву Cu-Cr-Zr проводилися після термообробок, які забезпечують лише дисперсний механізм зміцнення. Покращення механічних властивостей може бути досягнуте додатково шляхом подрібнення зерна та створення дефектної структури матриці, що, як зазначено вище, вплине на особливості розподілу включень вторинних фаз у матриці та, відповідно, на дисперсійне зміцнення. Також механічна обробка ДУ сплаву може призвести до збільшення енергії активації дифузійних механізмів, що підвищить температурну стійкість сплаву. Одними з перспективних методів зміцнення матеріалів є методи інтенсивної пластичної деформації. Розглянемо коротко методи ПД та їх вплив на структуру металів і сплавів.

1.4. Методи інтенсивної пластичної деформації

Розробка матеріалів із покращеними механічними властивостями є однією з найважливіших галузей досліджень у матеріалознавстві. Методи інтенсивної пластичної деформації (ПД) є перспективними для отримання ультрадрібнозернистих (УДЗ) матеріалів із винятковими властивостями. Методи ПД мають широкий спектр застосування у різних галузях промисловості, а розробка нових методів ПД та оптимізація існуючих методів може призвести до отримання матеріалів із покращеними фізико-механічними властивостями [136, 137]. У підрозділі розглянуто низку найбільш поширених сучасних методів ПД для отримання УДЗ та наноструктурованих металів і сплавів.

1.4.1 Інтенсивна пластична деформація крученням (ПДК). Цей метод є розвитком відомої ідеї ковадла Бріджмена в рамках робіт [138–142]. Схема деформування наведена на рис. 1.4.

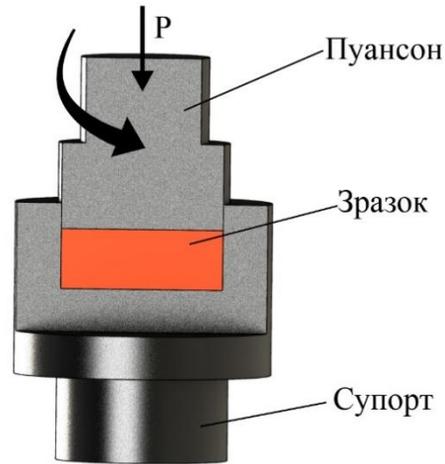


Рис. 1.4. Схема ПДК [138-142]

При деформації крученням під високим тиском отримані зразки мають форму дисків. Зразок розміщується між бойками і стискається під прикладеним тиском у кілька ГПа. Нижній боек обертається, і сили поверхневого тертя змушують зразок деформуватися зсувом. Геометрична форма зразків така, що основний об'єм матеріалу деформується в умовах квазігідростатичного стискування під дією прикладеного тиску та тиску з боку зовнішніх шарів зразка. Внаслідок цього деформований зразок, незважаючи на великі ступені деформації, не руйнується. Абсолютний ступінь отриманої деформації може бути оцінений наступним чином:

$$\varepsilon_{eff} = N \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\pi r}{t}, \quad (1.4)$$

где r – радіус заготовки, t – товщина заготовки, N – кількість обертів пуансона.

Метод має низку обмежень. Зокрема, він ефективний лише для невеликих зразків, виготовлених у формі дисків або монет. Це обмежує його застосування у широких дослідницьких цілях. Нерівномірну деформацію можна мінімізувати, якщо оптимізувати співвідношення товщини (t) до радіуса (r) зразка. Це співвідношення має бути ретельно підібране залежно від матеріалу і не повинно перевищувати певного значення [143–145].

1.4.2 Рівноканальне кутове пресування (РККП) та його модифікації. На рис. 1.5 наведена схема традиційного процесу РККП.

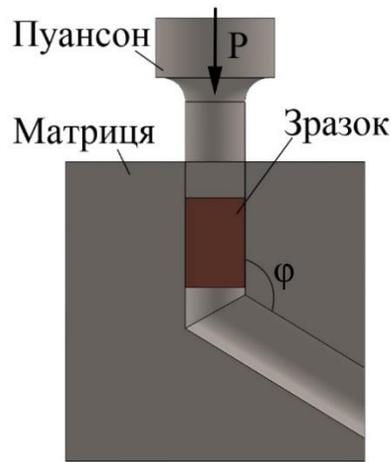


Рис. 1.5. Схема РККП [146, 147]

Матриця складається з двох рівних каналів, що перетинаються під кутом φ . Зазвичай кут φ обирається рівним 90° , однак використовуються також кути 60° або 120° . Для зручності встановлення у вхідний канал зразок обробляють на верстаті до дещо меншого діаметра, ніж канал. Потім зразок вдавлюють у зону деформації пуансоном. Таким чином, зразок піддається значній зсувній пластичній деформації [146]. Відповідну деформацію після N проходів можна оцінити наступним чином [147]:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{2N}{\sqrt{3}} \operatorname{ctg} \left(\frac{\varphi}{2} \right). \quad (1.5)$$

При РККП для формування потрібної структури металу важливі як напрямок, так і кількість проходів заготовки. На характер деформації, що виникає в матеріалі, також значно впливає обраний маршрут продавлювання [148]. Маршрути відрізняються тим, як саме повертається заготовка між проходами через перетинаючі канали. Виділяють три основні типи:

- **Маршрут А:** орієнтація заготовки залишається незмінною після кожного проходу.

- **Маршрут В:** після кожного проходу заготовка повертається на 90° навколо своєї осі.
- **Маршрут С:** заготовка повертається на 180° після кожного проходу.

Існують також дві модифікації маршруту В:

- **ВА:** поворот на 90° чергується — один раз за годинниковою стрілкою, наступного разу проти, і так далі.
- **ВС:** поворот на 90° завжди відбувається за годинниковою стрілкою.

Вибір маршруту безпосередньо впливає на те, як деформується та змінюється внутрішня структура матеріалу.

Для досягнення високих ступенів пластичної деформації в процесі РККП використовується багаторазове продавлювання заготовки. Загальна деформація (ϵ_0) є сумою деформацій за кожен прохід (ϵ_N): $\epsilon_0 = N \cdot \epsilon_N$, де N — число проходів, і вона має бути достатньою для досягнення потрібного розміру зерна (D) [149, 150]. Ключовою умовою успішності процесу є однорідність деформування на макрорівні. Це забезпечується вибором оптимального технологічного режиму та дотриманням спеціальних граничних умов, включаючи тертя, площу контакту та протитиск. Правильний підбір цих параметрів призводить до локально однорідної деформації чистого зсуву по лінії перетину каналів, яка поступово поширюється на весь об'єм заготовки (режим "чистого" РККП). Неоднорідна деформація, навпаки, призводить до формування неоднорідної структури та властивостей, а також може викликати зростання внутрішніх напружень і руйнування матеріалу при багаторазових проходах.

Оптимальна величина деформації за один прохід ϵ_N визначається мікрорівневими процесами і повинна задовольняти суперечливі вимоги: бути достатньо великою для ефективного подрібнення зерна, але не настільки, щоб призвести до руйнування матеріалу. Визначення цієї величини ускладнене, оскільки вона залежить від фізичної природи та структурних параметрів

матеріалу. Оптимізацію можна досягти шляхом варіювання температурно-швидкісних режимів РККП. Нарешті, на мезорівні важливо забезпечити стабільність субмікрокристалічної структури. Температура процесу РККП має бути нижчою за температуру рекристалізації, яка для ультрадрібнозернистих матеріалів через нерівноважний стан границь зерен може бути значно нижчою, ніж для звичайних крупнозернистих [151].

Окрім описаного вище стандартного методу РККП, існує безліч модифікацій цього методу. Коротко розглянемо деякі з них.

У роботах [152, 153] автори поєднали два методи: РККП та торсіонну екструзію (ТЕ) для ефективної консолідації чистих алюмінієвих порошків у щільний об'ємний матеріал за допомогою спеціально розробленої установки. Цей процес називається Т-РККП і включає обертання вихідного каналу під час процедури РККП, що призводить до отримання зразків високої щільності з дрібним зерном при нижчих температурах деформації. Екструзія на заключному етапі деформації також збільшує ступінь деформації заготовки порівняно з традиційним РККП.

Згідно з дослідженнями [154], нерівномірність деформації та напружень у зразках, оброблених традиційним методом РККП, залежить від геометрії матриці та типу матеріалу. Ця нерівномірність може призвести до збільшення кількості поверхневих тріщин, що спричиняє руйнування заготовки під час проведення РККП. Для вирішення цієї проблеми були реалізовані різні підходи для покращення однорідності деформації, такі як попереднє натягнення та використання протитиску [155]. У дослідженні, що включало виробництво суцільного трубчастого зразка з частинок магнію з використанням РККП під протитиском, кутовий зазор, між матрицею та зразком, був усунений за допомогою прикладення протитиску. Було встановлено, що деформація зсуву з примусовим гідростатичним тиском на зразку призвела до однорідного розподілу

напружень та деформацій у зразку, затримуючи руйнування заготовки в процесі РККП за рахунок підвищення гідростатичних умов [154, 156].

Для нерівноканального кутового пресування (НРККП), порівняно з процесом класичного РККП, досягається більший ступінь деформації, що призводить до вищого технологічного навантаження [157]. В результаті деформація, прикладена до зразка за один прохід НРККП, на 38% більша, ніж за один прохід РККП [157]. Перевага методу НРККП у промисловому застосуванні полягає в тому, що він забезпечує краще подрібнення зерна та більш однорідну мікроструктуру, особливо для важкодеформованих сплавів. НРККП також може використовуватися для з'єднання двох різнорідних металів, наприклад, методом коекструзійного зварювання [158].

Інші методи РККП та їх модифікації викладені подібним чином у [136, 159].

1.4.3. Барокріодеформування (квазігідроекструзія). Одним із перспективних методів створення дрібнозернистих та наноструктурованих матеріалів з унікальною структурою та властивостями є квазігідроекструзія (КГЕ) [160–164]. Схема робочого вузла установки для проведення КГЕ наведена на рис. 1.6.

Процес екструзії відбувається наступним чином: у канал контейнера поміщають заготовку (3), яка за діаметром менша за канал. Залишок простору займає пластичне середовище (індій або парафін) (2). Під час деформації заготовка повністю видавлюється, а в контейнері залишається лише проміжне середовище.

Наведений метод пластичної деформації застосовувався для різних матеріалів у ряді робіт [165–167]. Ряд факторів свідчить про те, що під час КГЕ в контейнері реалізується тиск, близький до гідростатичного: постійність діаметра заготовки, що перебуває в контейнері, під час її проходження через філ'єру,

висока однорідність структури та механічних властивостей по перерізу вихідного прутка. Основною перевагою та призначенням методу КГЕ є можливість проведення деформації при низьких температурах.

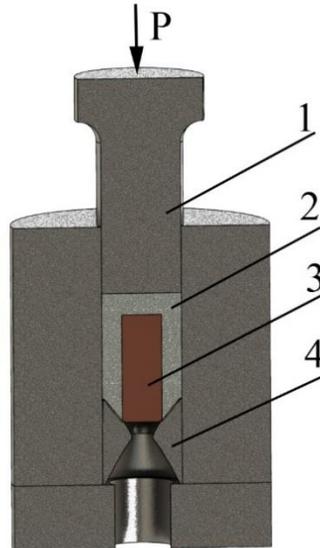


Рис. 1.6. Схема робочого вузла установки для проведення КГЕ: 1 – пуансон, 2 – середовище, що передає тиск, 3 – заготовка, 4 – матриця [160–163]

1.5 Вплив інтенсивної пластичної деформації на структуру та фізико-механічні властивості дисперсійно-зміцнених сплавів на основі міді

Сплави на основі міді, що використовуються у ряді галузей промисловості та енергетики, повинні витримувати високі навантаження. У зв'язку з цим до них висуваються наступні вимоги: межа міцності понад 550 МПа, термічна стійкість до 500°C та електропровідність не нижче 85% від чистої міді. Досягти цього можна різними способами.

Можна виділити такі типи зміцнення дисперсійно-зміцнених матеріалів: дисперсійне зміцнення [168], зміцнення за рахунок створення подрібненої зернової структури [169] та деформаційне зміцнення (збільшення щільності дислокацій). Далі наведено ряд робіт, у яких досліджували зазначені механізми.

У роботах [170–172] розглянуто вплив волочіння на структуру та властивості чистої міді. Цей метод дозволяє ефективно підвищувати міцність, проте отримані матеріали втрачають свої властивості вже при температурах вище 150 °С через низьку термічну стабільність [173]. Відомі способи обробки мідних сплавів системи Cu-Cr, у яких крупнозернисті зразки піддавалися, в одному випадку, багаторазовому волочінню з проміжними відпусканнями [174], а в іншому - загартуванню та старінню [175, 176]. Також зміцнення міді проводили комплексною обробкою [177]. Литі заготовки мідного сплаву системи Cu-Cr піддавалися гомогенізації у вакуумі при температурі 1000 °С протягом 24 годин з подальшим холодним прокатуванням зі зменшенням товщини на 30%. Потім прокатані смуги знову нагрівали в атмосфері аргону при температурі 1000 °С протягом 2 годин з подальшим загартуванням у воду. Після цього їх піддавали додатковому прокатуванню зі зменшенням товщини на 80% та старінню при температурі 500 °С протягом різного часу витримки. Матеріали, отримані цими способами, мають недостатньо високу межу міцності (415–500 МПа) при електропровідності до 86 % IACS. Це зумовлено тим, що підвищення міцності досягнуто лише за рахунок одного фактора - дисперсійного зміцнення, тобто шляхом виділення дрібнодисперсних частинок у процесі старіння крупнозернистого матеріалу зі середнім розміром зерен 250 мкм.

Міцність може бути додатково підвищена також за рахунок подрібнення зеренної структури, що ефективно досягається за допомогою методів інтенсивної пластичної деформації [168, 169]. Далі розглянемо вплив ІПД на структуру та фізико-механічні властивості дисперсійно-зміцнених сплавів на основі міді.

Підвищення міцності мідних дисперсійно-зміцнених сплавів досягається за рахунок створення ультрадрібнозернистої (УДЗ) структури матеріалу, отриманої завдяки різним методам інтенсивної пластичної деформації (ІПД), основою яких є застосування великих ступенів деформації зсуву за умов низьких гомологічних

температур і високих тисків [169]. Збільшення напруги текучості забезпечується дуже малим розміром зерна відповідно до відомого співвідношення Холла-Петча [178], а також за рахунок виділення дрібнодисперсних частинок відповідно до співвідношення Орована [179]. У першому випадку підвищення міцності відбувається внаслідок подолання дислокаціями великої кількості меж зерен, які представляють перешкоди на шляху їх руху під час пластичної деформації. У другому випадку ефект зміцнення виникає внаслідок подолання дислокаціями підвищених полів пружних напружень, що утворюються поблизу частинок виділення через різницю міжплощинних відстаней та типом кристалічної решітки між частинкою та сплавом. Значне підвищення міцності досягається також за рахунок того, що більша частка меж зерен є висококутовими, загальна доля яких становить не менше 60%. У порівнянні з малокутовими та спеціальними межами вони забезпечують найбільший внесок у зміцнення [180].

У [181] експериментально досліджували процеси виділення частинок хрому в литій та мікрокристалічній хром-цирконієвій бронзі $\text{Cu-0,6\%Cr-0,1\%Zr}$, отриманій за допомогою рівноканального кутового пресування. Показано, що кінетика виділення дисперсних частинок хрому в міді носить багатоступеневий характер [182], як у литому, так і в мікрокристалічному матеріалі. У литому матеріалі процес розпаду перенасиченого твердого розчину (в інтервалі 20–500 °C) визначається об'ємною дифузією хрому в міді та пов'язаний зі зміною домінуючих процесів росту і зародження частинок вторинних фаз. Зі збільшенням температури відпалу розпад контролюється наступними послідовно змінюючими один одного процесами: ріст частинок, що утворилися при литті; зародження нових частинок у об'ємі зерен; ріст зароджених частинок. У монокристалічному матеріалі розпад (в інтервалі 20–500 °C) контролюється наступними процесами: при низьких температурах домінують зародження і ріст частинок на дефектах структури, визначені дифузією по дефектах; при високих

температурах — зародження частинок у об'ємі, визначене об'ємною дифузією; при ще вищих температурах домінує ріст зароджених у об'ємі частинок. При ПДК мідного сплаву Cu-0,5%Cr-0,1%Ag формується ультрадрібнозерниста (УДЗ) структура зі середнім розміром зерен 200 нм, що також залежить від температури обробки [182]. У [182] виявлено ефект динамічного старіння (розпад перенасиченого твердого розчину під час проведення ПД), який впливає на значення мікротвердості та електропровідності. Показано, що формування УДЗ стану в поєднанні з додатковою термообробкою сприяє досягненню унікального поєднання високої межі міцності 790–845 МПа та електропровідності 81–85% IACS. Отримані значення значно перевищують межу міцності (430 МПа) та електропровідність (68% IACS) крупнозернистих зразків мідного сплаву, підданих стандартній обробці загартуванням і старінням.

У [183] досліджували сплав Cu-1,1%Cr-0,04%Zr, що пройшов інтенсивну пластичну деформацію (ПД) методом рівноканального кутового пресування (РККП) при кімнатній температурі, і виявили наступні закономірності. Зі збільшенням кількості проходів від одного до чотирьох спостерігалось значне підвищення щільності дислокацій (на 35%) та зменшення розміру кристалітів (на 32%). Додаткове прокатування при кімнатній температурі не впливало помітно на ці структурні параметри. Натомість прокатування при температурі рідкого азоту виявилось більш ефективним, забезпечуючи вищу щільність дислокацій. Варто зазначити, що розмір та об'ємна частка частинок хрому (Cr) зі середнім розміром 1 мкм залишалися стабільними на всіх етапах деформаційної обробки. Зміцнення зразків добре описується рівнянням Тейлора, що свідчить про пряму залежність твердості від щільності дислокацій. Проте після термообробки при 430 °C твердість зразків парадоксально зростає, незважаючи на істотне зниження щільності дислокацій. Автори пояснюють це зміцненням за рахунок розчиненого кисню, хоча не виключають також вплив аннігіляції рухливих дислокацій.

У дослідженні [184] була запропонована комбінована технологія безперервної екструзії та прокатки для виробництва смуг зі сплаву Cu-Cr-Zr. Отриманий сплав складу Cu-0,8%Cr-0,06%Zr без додаткової термічної обробки старінням продемонстрував високі характеристики: межа міцності склала 550 МПа, електропровідність — 80,3 % IACS. Автори пояснюють покращені властивості значним подрібненням зерна, динамічним осадженням та розмноженням дислокацій, що відбуваються в процесі комбінованої обробки.

У роботі [185] сплав CuCrZr був оброблений методом рівноканального кутового пресування (РККП) при кімнатній температурі. Перед цим сплав піддавався відпалу при 1020 °С. Після однократного РККП зразки піддавалися штучному старінню при різних температурах (200–480 °С) та тривалості (30–150 хвилин). Показано, що сплав, оброблений РККП з подальшим старінням, демонструє високі міцнісні властивості та мікротвердість. Найбільший приріст характеристик спостерігається в перші 30 хвилин термічної обробки. Максимальна мікротвердість (186 HV_{0,1}) була досягнута при старінні при 480 °С протягом 30 хвилин. Також показано, що після першого проходу РККП мікроструктура сплаву CuCrZr кардинально змінюється. Автори роблять висновок, що формуються дислокаційні комірки з вигнутими межами та малою розорієнтацією, а щільність дислокацій значно зростає. Доведено, що тривале старіння (480 °С протягом 120 хвилин) призводить до помітного укрупнення зерен, чіткого окреслення їх меж, а також до появи численних включень вторинних фаз та вузьких відпалювальних двійників всередині зерен.

З наведених вище робіт можна зробити висновок, що отримання оптимального набору фізико-механічних властивостей залежить від правильного вибору режимів інтенсивної пластичної деформації (ІПД) та подальшої термічної обробки. Найбільш ефективним виявилось поєднання рівноканального кутового пресування (РККП) та старіння. Незважаючи на те, що багато робіт зосереджені

на зміні розміру включень вторинних фаз під дією деформації, автори підкреслюють необхідність подальших досліджень. Зокрема, потрібне більш глибоке вивчення того, як попередня ПД впливає на розмір зерен матриці, подальший розпад перенасиченого твердого розчину та, як наслідок, на розподіл включень вторинних фаз.

1.6 Мікроплазмове оксидування матеріалів. Перспективи використання оксидованих матеріалів у ядерній енергетиці та інших галузях науки і техніки. Методи діагностики МПО матеріалів

Мікродугове оксидування (МДО) є перспективною сучасною технологією нарощування антикорозійних, зносостійких та електроізоляційних покриттів переважно на вентильних металах і сплавах [186-192]. Також цей метод відомий як «мікроплазмове оксидування» (МПО) і «плазмове електролітичне оксидування» (ПЕО) [193].

Метод MAO оснований на утворенні оксидних, у тому числі керамічних, покриттів в електролітичних середовищах під дією локалізованих електроплазмових утворень (мікродуг) [193-196]. На відміну від поширених методів вакуумного іонно-плазмового напилення [197, 198] та гальванізації [199], MAO характеризується простотою процесу, екологічністю та водночас високими експлуатаційними характеристиками (корозійна стійкість, зносостійкість, електрична міцність, тощо [193]) оксидного шару [194, 195].

Фізика процесу нарощування покриттів мікродуговим оксидуванням описана в численних роботах [193, 195-197, 200]. Для проведення МПО заготовку поміщають в електроліт, після чого між заготовкою та електролітом подають напругу. При досить високій напруженості поля виникають електричні розряди (дуги) в системі електроліт–шар оксиду–заготовка. Під час анодної поляризації заготовки під дією мікродуг (термічний, плазмохімічний, гідродинамічний вплив) матеріал підкладки перетворюється на сполуки, які складаються з кисню,

елементів заготовки та електроліту. Процес формування покриття відбувається в досить екстремальних умовах, площа контакту дуг з поверхнею заготовки становить 5-10 мкм. Температури під час процесу можуть досягати 3000 К, тиск у пароплазмовій області знаходиться в межах 0,2–100 ГПа. Швидкість росту покриття, ступінь його чистоти, адгезія та інші властивості пов'язані зі складом електроліту, параметрами електричного кола, геометрією електродної системи, взаємним розташуванням електродів і охолодженням заготовки протягом усього технологічного процесу.

Як метод отримання покриттів, МПО має ряд незаперечних переваг [193, 195-197, 201]:

- можливість отримання покриттів з необхідними товщинами в залежності від вирішуваних завдань, до кількох сотень мікрметрів;
- відносно висока швидкість росту покриття (в середньому 1 мкм/хв, залежно від умов);
- можливість отримання покриттів з різним ступенем пористості;
- простота обладнання та технологічного процесу.

Такі оксидні покриття стають все більш затребуваними в промисловості [193, 201] для поліпшення експлуатаційних і споживчих властивостей виробів, що використовуються в різних сферах. Так, для матеріалів вентильної групи (наприклад, Al, Mg та ін.), а останнім часом і для Fe/Steel [202] МПО-покриття забезпечують підвищену корозійну та зносостійкість, а також мають декоративне призначення [201, 203-205]. Zr, Ta, Ti і Mg можуть бути оброблені методом МПО для медичних застосувань [206-208]. Згадуються в літературі і інші застосування [209-212].

Окремо варто зазначити, що МАО покриття становлять інтерес для ядерної енергетики. Так, алюмінієві сплави в основному використовуються в дослідницьких реакторах та для виготовлення спеціальних компонентів, таких як

паливні пластини або конструкційні елементи. Вони цінуються за низьке поглинання нейтронів та простоту виготовлення. Однак алюміній має високу реакційну здатність і легко кородує у воді, особливо при підвищених температурах. MAO покриття на алюмінієвих сплавах забезпечує відмінний захист від корозії та зношування, що робить їх більш придатними для цих застосувань. Цирконієві сплави, такі як циркалой, широко використовуються для оболонок паливних стрижнів ядерних реакторів завдяки малому перерізу поглинання нейтронів та хорошим механічним властивостям. Однак у високотемпературному водному середовищі реактора вони схильні до окислення та корозії, що може призвести до крихкості та руйнування. MDO-покриття створюють на поверхні щільний, схожий на кераміку, шар оксиду цирконію (ZrO_2), що значно підвищує корозійну стійкість і знижує поглинання водню, продовжуючи тим самим термін служби паливних стрижнів. Титанові сплави використовуються для компонентів атомних електростанцій, таких як теплообмінники та трубопроводи, де їхня міцність на одиницю маси та корозійна стійкість відіграють важливу роль. Однак у деяких агресивних хімічних середовищах або під впливом певного рівня радіації їхня поверхня може руйнуватися. MDO-покриття можуть наноситися на титанові сплави для формування захисного шару діоксиду титану (TiO_2), що підвищує їхню корозійну стійкість та зносостійкість. Отже, для ядерної енергетики актуальні такі властивості MAO покриттів: 1) Корозійна стійкість [193, 213-215]. Деталі, що працюють в агресивних умовах (наприклад, теплоносії), можуть бути захищені від корозії. Це особливо актуально для сплавів на основі цирконію, титану та алюмінію, які часто використовуються в ядерних реакторах (наприклад, для оболонок тепловиділяючих елементів). 2) Збільшення зносостійкості [193]. Покриття можуть використовуватися для захисту частин і компонентів, що рухаються, схильних до тертя і зносу. Наявність MAO покриття може підвищити їхню довговічність. 3) Термобар'єрні покриття [214]. MAO покриття можуть

діяти як тепловий бар'єр, захищаючи підкладку від високих температур та теплових ударів. 4) Контроль критичності [216]. Деякі дослідження показують, що покриття MAO з додаванням поглиначів нейтронів (наприклад, бору) можуть використовуватися для контролю критичності у відпрацьованому ядерному паливі.

Для мікродугової обробки деталей з алюмінієвих сплавів або покритих алюмінієм можна використовувати різноманітні кислотні, сольові та лужні електроліти [196]. Для МПО алюмінію найбільш поширеним є комбінований силікатно-лужний електроліт типу $\text{KOH}(\text{NaOH})\text{-Na}_2\text{SiO}_3$. У цій комбінації $\text{KOH}(\text{NaOH})$ є активатором, який посилює здатність до травлення, що дає можливість утворювати загартований шар всередині окисленої поверхні відносно номінального розміру заготовки. Це призводить до значного підвищення адгезійної міцності покриттів. Рідке скло Na_2SiO_3 діє як пасиватор і, будучи адсорбованим, створює на металі плівку з високим електричним опором. Завдяки цьому при анодній поляризації стає можливим виникнення іскрових розрядів, що призводять до синтезу високотемпературних модифікацій Al_2O_3 . В результаті в силікатно-лужному електроліті на поверхні алюмінієвої основи утворюються композиційні покриття зі складним фазовим складом, в яких зміцнюючою фазою виступає $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд).

Численними дослідженнями встановлено, що покриття МПО на алюмінії та його сплавах, отримані в силікатно-лужному електроліті, складаються в основному з трьох шарів: 1) внутрішнього перехідного шару метал/покриття, 2) основного (робочого) шару, що складається в основному з суміші $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3) зовнішній технологічний шар, збагачений алюмосилікатами [217-219]. Властивості цих шарів різні, що вимагає вивчення кожного з них.

Внутрішній (найтонший) шар забезпечує високу міцність зчеплення покриття в цілому. Робочий шар має максимальну твердість і мінімальну пористість. Його властивості залежать від багатьох параметрів: складу матеріалу

заготовки, його попередньої обробки [219], складу електроліту, режимів МПО тощо [193-197].

Внесок зовнішнього пористого технологічного шару у властивості покриття неоднозначний. З одного боку, завдяки цьому шару деталь з покриттям при їх взаємодії викликає підвищений знос сполучної, що суттєво погіршує антифрикційні властивості пари тертя. Тому, коли деталі з МПО-покриттям працюють у парах тертя, рекомендується спочатку видалити зовнішній шар механічним шляхом [194].

З іншого боку, різні матеріали можуть бути введені в пори покриття для додання певних якостей покриттю (наприклад стійкості до корозії). Покриття МПО можуть служити електроізоляційними, якщо їх пори заповнені ізоляційними лаками, що дозволяє створювати на їх основі нагрівальні елементи (оскільки оксидні покриття є діелектриками, а алюмінієві сплави, на яких вони утворені, є хорошими провідниками). Крім того, завдяки високій питомій площі покриття МПО можна використовувати як підшар для додаткових захисних покриттів, оскільки саме загальна відкрита пористість визначає адгезію захисного шару до підшару [220, 221].

Враховуючи вищезазначене, при розробці та оптимізації технологічних процесів необхідно постійно контролювати характеристики покриття (структуру, товщину, шорсткість/пористість). Разом з тим, сама розробка технологічного процесу отримання МПО-покриттів із заданими властивостями (включаючи властивості зовнішнього технологічного шару) може бути досить тривалим і трудомістким процесом, який, у свою чергу, потребує ефективних експрес-методів дослідження отриманих покриттів. Як правило, в лабораторних умовах (у тому числі в вищезазначених роботах) для структурних досліджень використовується набір стандартних методів: оптична мікроскопія, скануюча електронна мікроскопія (SEM), рентгенівська дифрактометрія (XRD) та ін. Оптична мікроскопія в більшості випадків є недостатньо інформативним. SEM і

XRD є інформативними, але не експрес методами. Тому необхідні нові ефективні методи дослідження таких покриттів, які можна було б використовувати як для лабораторних досліджень, так і для експрес-контролю на етапі виробництва.

1.7. Системи фільтрації повітря ядерних установок на основі активованого вугілля. Проблеми діагностики вугільних фільтрів

Одним з найпоширеніших і універсальних адсорбентів, які використовуються в різних галузях промисловості, є активоване вугілля. Незважаючи на значні досягнення в розробці адсорбційних матеріалів [222-226], активоване вугілля продовжує широко використовуватися для очищення газоподібної та рідкої фаз (у тому числі на атомних електростанціях [227-229]), а також для багатьох хімічних речовин і природних продуктів, завдяки своїм унікальним властивостям (висока питома пористість, велика площа поверхні, висока адсорбційна здатність і т. д.) і низькій вартості. Крім того, активоване вугілля має численні застосування в медичних, промислових і фармацевтичних процесах. Отже, активоване вугілля представляє великий інтерес для вивчення його властивостей і розробки методів дослідження.

Дослідження характеристик активованого вугілля (АВ) зумовлено необхідністю отримувати якісні та кількісні характеристики, які є основою для порівняння та вибору АВ, моделювання його поведінки та ефективності для конкретної задачі [222, 230-233]. Крім того, дослідження характеристик забезпечують зворотний зв'язок для проектування та виготовлення АВ. Як правило, щільність, стійкість до стирання, площа поверхні, середній розмір пор, розподілення розмірів пор, пористість, форма та об'єм пор, а також хімічний склад поверхні є вимірюваними параметрами АВ [230]. Об'єм пор зазвичай корелює з площею їх поверхні, тому збільшення об'єму пор зазвичай пов'язане зі збільшенням здатності до адсорбції газу. Незважаючи на те, що існують усталені стандартні методи вимірювання щільності та інших властивостей, вчені

та інженери досі не мають єдиної думки щодо того, які методи є оптимальними для різних завдань. Найпопулярнішим підходом до визначення текстурних параметрів активованого вугілля є вимірювання адсорбції, з подальшою «підгонкою» математичних моделей, які пов'язують адсорбцію з бажаними характеристиками адсорбенту [222, 230]. Для визначення характеристик активованого вугілля іноді використовують інші непрямі методи, а саме: ртутну порометрію, імерсійну калориметрію, малокутове рентгенівське розсіювання, малокутове розсіювання нейтронів, просвічуюча електронна мікроскопія високої роздільної здатності і т. д. Крім того, існують прямі методи, які мають значний потенціал для оцінки характеристик активованого вугілля, але рідко згадуються у відповідній літературі. Останні методи в основному є мікроскопічними методами, які дозволяють спостерігати мікро- та субмікрохарактеристики активованого вугілля і, що дозволяє напряду вимірювати характеристики АВ [222, 230].

У зв'язку з широким спектром застосування вугільних фільтрів виникає проблема експрес-контролю їх характеристик. Як правило, сорбційна здатність вугілля залежить від таких характеристик: розміру, площі поверхні та об'єму пор [222, 231–233]. Ці характеристики можуть погіршуватися під час роботи фільтра [234, 235], тому потребують періодичного контролю. На відміну від кристалічних матеріалів, характеристики пористості активованого вугілля нелегко визначити за допомогою дифракційних методів, таких як XRD. Електронна мікроскопія також не є достатньо точним методом визначення пористості через значний розкид розмірів пор [222]. Тому зазвичай використовують сорптометричну порометрію, яка залишається основним методом визначення питомої поверхні, об'єму та розміру пор активованого вугілля [222, 231–233]. Однак цей метод досить трудомісткий, тривалий і потребує врахування особливостей конкретного досліджуваного зразка.

Крім характеристик пор, волога, накопичена в АВ під час експлуатації, істотно впливає на його адсорбційні властивості. Погіршення адсорбційної здатності фільтра зі збільшенням його вологості пов'язане з конкуренцією між адсорбцією води та інших речовин [236, 237]. При відносно низькій вологості (10-30%) ця конкуренція не дуже помітна. Однак при рівнях вологості, що перевищує 50%, адсорбція шкідливих речовин значно знижується.

Тому, метод діагностики вугільних фільтрів повинен охоплювати як оцінку основних параметрів активованого вугілля (площа поверхні, об'єм пор, пористість), так і його вологість.

1.8 Еліпсометрія та методи інтерпретації експериментальних даних

Еліпсометрія — це безконтактний неінвазивний метод дослідження поверхні, межових шарів та покриттів, який ґрунтується на аналізі зміни стану поляризації зондувального випромінювання при відбитті або проходженні через об'єкт дослідження. Вимірюючи зміну параметрів еліпса поляризації під час взаємодії випромінювання зі зразком, можна судити про його фізичні характеристики. У загальному випадку повністю поляризована електромагнітна хвиля має еліптичну поляризацію (рис. 1.7).

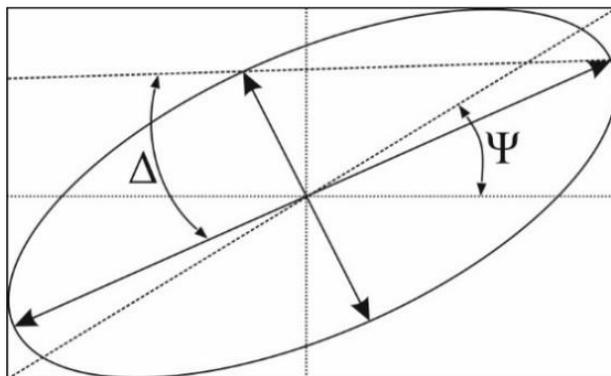


Рис. 1.7. Еліпс поляризації та еліпсометричні параметри [238-240]

Зміна еліпса поляризації після взаємодії випромінювання з поверхнею описується за допомогою двох параметрів: Ψ та Δ . Параметр Ψ називають азимутом лінійно відновленої поляризації, а Δ — зміною різниці фаз δ_p та δ_s компонент випромінювання після взаємодії з досліджуваним зразком [238–240]:

$$\operatorname{tg} \Psi = \frac{|R_p|}{|R_s|}, \quad (1.6)$$

$$\Delta = \delta_p - \delta_s, \quad (1.7)$$

де R_p та R_s - коефіцієнти Френеля. Еліпсометричні параметри пов'язані з фізичними характеристиками матеріалу через коефіцієнти Френеля R_p та R_s основним рівнянням еліпсометрії:

$$\operatorname{tg} \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}. \quad (1.8)$$

Рівняння (1.8) встановлює зв'язок між мікроскопічними та макроскопічними характеристиками зразка і вимірними еліпсометричними параметрами поверхні. Конкретний вигляд правої частини рівняння (1.8) з цікавими макроскопічними та мікроскопічними характеристиками досліджуваної системи залежить від вибору моделі поверхні [241, 242]. Основне рівняння еліпсометрії дозволяє за вимірними еліпсометричними кутами Ψ та Δ у рамках обраної моделі обчислити шукані параметри досліджуваної системи (наприклад, визначити товщину та показник заломлення плівки на підкладці з відомими характеристиками). Розв'язання основного рівняння еліпсометрії зазвичай здійснюється чисельними методами.

Прикладами високої чутливості та демонстрації можливостей еліпсометрії є результати робіт [243–257], зокрема щодо ранньої діагностики радіаційних перетворень на поверхні металів та сплавів, наведені в роботах [258–260].

1.8.1 Моделі поверхні для обробки експериментальних результатів еліпсометрії. У разі, якщо поверхню можна розглядати як ідеальну планарну границю між двома напівнескінченними середовищами, для обробки еліпсометричних даних можна застосувати модель чистої поверхні [238, 261]. Це найпростіша з існуючих еліпсометричних моделей, і рівняння (1.8) набуває вигляду:

$$\operatorname{tg}\Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{\sin\theta_i \operatorname{tg}\theta_i - \sqrt{(N_1/n_0)^2 - \sin^2\theta_i}}{\sin\theta_i \operatorname{tg}\theta_i + \sqrt{(N_1/n_0)^2 - \sin^2\theta_i}} \quad (1.9)$$

де θ_i — кут падіння випромінювання на зразок, N_0 — комплексний коефіцієнт заломлення досліджуваного зразка ($N_1 = n_1 - ik_1$, n_0 - показник заломлення зразка, k_0 - коефіцієнт поглинання зразка), n_0 — показник заломлення навколишнього середовища. З рівняння (1.9), за відомими Ψ та Δ , можна обчислити оптичні константи досліджуваної поверхні. У свою чергу, з оптичних констант можна визначити коефіцієнт нормального дзеркального відбиття матеріалу [242]:

$$R = \frac{(n_0 - 1)^2 + k_0^2}{(n_0 + 1)^2 + k_0^2}. \quad (1.10)$$

У разі, якщо на поверхні зразка присутня плівка, пошкоджений шар або шорсткість із характерним розміром, значно меншим за довжину хвилі, використання моделі чистої поверхні некоректне, і застосовуються більш складні моделі досліджуваного об'єкта. Для всіх перелічених випадків найпростішим підходом є заміна шорсткого або пошкодженого шару ефективною однорідною та ідеально гладкою плівкою з параметрами (оптичні константи та товщина), які найкраще відповідають експериментальним даним [238, 242]. На рисунку 1.8 показано таку модель: система «підкладка–плівка–середовище», де N_0 , N_1 , N_2 - комплексні показники заломлення зовнішнього середовища, плівки та підкладки відповідно, а d_1 — товщина плівки.

| | | |
|---|--------------------|--------------------|
| 0 | $N_0 = n_0 - ik_0$ | |
| 1 | $N_1 = n_1 - ik_1$ | d \updownarrow |
| 2 | $N_2 = n_2 - ik_2$ | |

Рис. 1.8. Модель «однорідна плівка на підкладці» [238-240]

Основне рівняння еліпсометрії (1.8) у цьому випадку набуває вигляду:

$$\rho = tg\Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{r_{01p} + r_{12p} \exp(-2i\beta)}{1 + r_{01p} r_{12p} \exp(-2i\beta)} \cdot \frac{1 + r_{01s} r_{12s} \exp(-2i\beta)}{r_{01s} + r_{12s} \exp(-2i\beta)}, \quad (1.11)$$

де $\beta = \frac{2\pi}{\lambda} d_1 \sqrt{N_1^2 - N_0^2 \sin^2(\varphi)}$ – фазова швидкість в плівці, $r_{01p(s)}$, $r_{12p(s)}$ – коефіцієнти відбиття Френеля для меж «зовнішнє середовище – плівка» та «плівка – підкладка» (рис. 1.9) мають наступний вигляд:

$$r_{01s} = \frac{N_0 \cos(\theta) - N_1 \cos(\varphi_1)}{N_0 \cos(\theta) + N_1 \cos(\varphi_1)}, \quad r_{12s} = \frac{N_1 \cos(\varphi_1) - N_2 \cos(\varphi_2)}{N_1 \cos(\varphi_1) + N_2 \cos(\varphi_2)}, \quad (1.12)$$

$$r_{01s} = \frac{N_1 \cos(\theta) - N_0 \cos(\varphi_1)}{N_1 \cos(\theta) + N_0 \cos(\varphi_1)}, \quad r_{01s} = \frac{N_2 \cos(\varphi_1) - N_1 \cos(\varphi_1)}{N_2 \cos(\varphi_1) + N_1 \cos(\varphi_1)}, \quad (1.13)$$

де θ – кут падіння випромінювання на зразок, $\varphi_{1,2}$ — комплексні кути заломлення світла на межах «зовнішнє середовище — плівка» та «плівка — підкладка» відповідно.

У рівнянні (1.11) величина ρ залежить від параметрів зразка (N_1 , N_2 , d) та відомих умов експерименту (θ , λ , N_0). Таким чином, у загальному випадку рівняння (1.11) містить п'ять невідомих. Для розв'язання цієї системи проводять кілька вимірювань за різних умов експерименту. Найзручніший спосіб — проведення вимірювань під різними кутами падіння. Цей метод відомий як багатокутова еліпсометрія. У такому випадку рівняння (1.11) перетворюється на систему рівнянь, яку можна розв'язати відомими методами [242].

Для підвищення точності вимірювань багатокутову еліпсометрію доцільно застосовувати навіть у разі використання моделі чистої поверхні. Вимірювання

еліпсометричних параметрів під великою кількістю кутів падіння дозволяє отримати перенаданий набір рівнянь (1.8). Розв'язання цієї системи методом найменших квадратів мінімізує вплив випадкових похибок, роблячи результати більш надійними. Стандартні залежності Ψ та Δ від кута падіння для чистої поверхні міді наведені на рис. 1.9.

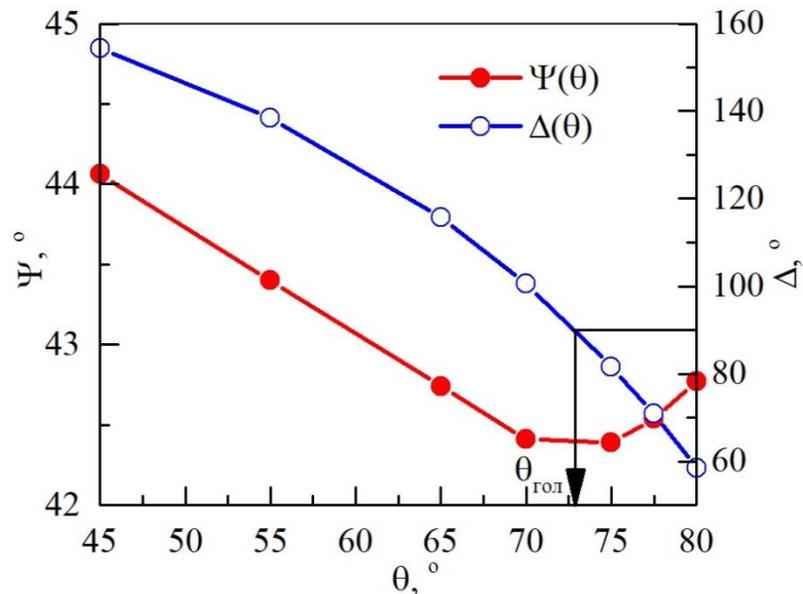


Рис. 1.9. «Классический» вид угловых зависимостей эллипсометрических параметров Ψ и Δ ; на графике указано положение главного угла ($\theta_{\text{гол}}$)

Залежності на рис. 1.10 мають вигляд, традиційний для всіх практично використовуваних моделей планарних поверхонь. Залежність $\Delta(\theta)$ увігнута та монотонно спадає на всьому інтервалі кутів падіння від 0 до 90° . Значення кута падіння, при якому $\Delta = 90^\circ$, називається головним кутом ($\theta_{\text{гол}}$). Для прозорих речовин головний кут збігається з кутом Брюстера [242]. $\Psi(\theta)$ має єдиний мінімум, положення якого збігається з $\theta_{\text{гол}}$. Праворуч від $\theta_{\text{гол}}$ залежність $\Psi(\theta)$ монотонно спадає та увігнута, а ліворуч - монотонно зростає та опукла.

1.8.2 Моделі шорстких поверхонь. Застосування еліпсометрії для аналізу шорстких поверхонь є складним завданням, оскільки шорсткість може впливати на поляризацію світла не тривіальним чином, змінюючи її при відбитті або

проходженні. Зазвичай для опису таких поверхонь використовуються спеціальні моделі, які дозволяють врахувати взаємодію випромінювання з шорсткостями та отримати точні дані про зразок.

Шорсткий шар - це не просто ідеальна межа, а складна структура, що складається з підкладки та порожнин (повітря) або інших середовищ. Якщо характерний розмір шорсткості значно менший за довжину хвилі зондувального випромінювання, для її опису застосовуються моделі ефективних середовищ. Ці моделі розглядають шорсткий шар як ідеальну однорідну плівку, оптичні властивості якої є зваженим середнім оптичних властивостей матеріалів, що складають цю плівку (наприклад, матеріалу підкладки та повітря). Однак у випадку, коли розмір шорсткості поверхні стає порівнянним або навіть перевищує довжину хвилі зондувального випромінювання, моделі ефективних середовищ перестають бути застосовними.

Наприклад, у полікристалічних матеріалах, таких як нержавіюча сталь, швидкість ерозії зерен залежить від їх орієнтації. Під дією плазми на поверхні утворюються сходинки, висота яких зростає зі збільшенням енергії та флюенсу іонів [262, 263]. Ці сходинки, як видно на рис. 1.11, особливо помітні на межах зерен. Синя стрілка вказує на високу сходинку, утворену через різну швидкість розпилення двох сусідніх зерен. Також на поверхні зразка спостерігається мікроспорсткість усередині окремого зерна.

Такі поверхні вже не можна описати наведеними вище моделями. Існують фізично більш обґрунтовані підходи до моделювання шорстких поверхонь. Взаємодії світла з шорсткою поверхнею присвячено велику кількість робіт, оскільки ця проблема має суттєве практичне значення. Основні результати зібрані в роботах [264, 265].

Найбільш корисні з точки зору еліпсометрії аналітичні результати [266] були отримані за допомогою представлення поверхні як гаусівського стаціонарного ергодичного стохастичного процесу [267] з гаусівською кореляційною функцією виду:

$$G(x) = \sigma^2 e^{-x^2/\tau^2}, \quad (1.14)$$

де x — координата вздовж поверхні, σ^2 - дисперсія висоти нерівностей поверхні, τ — радіус автокореляції, який характеризує лінійні розміри неоднорідностей поверхні на рівні середньої площини.

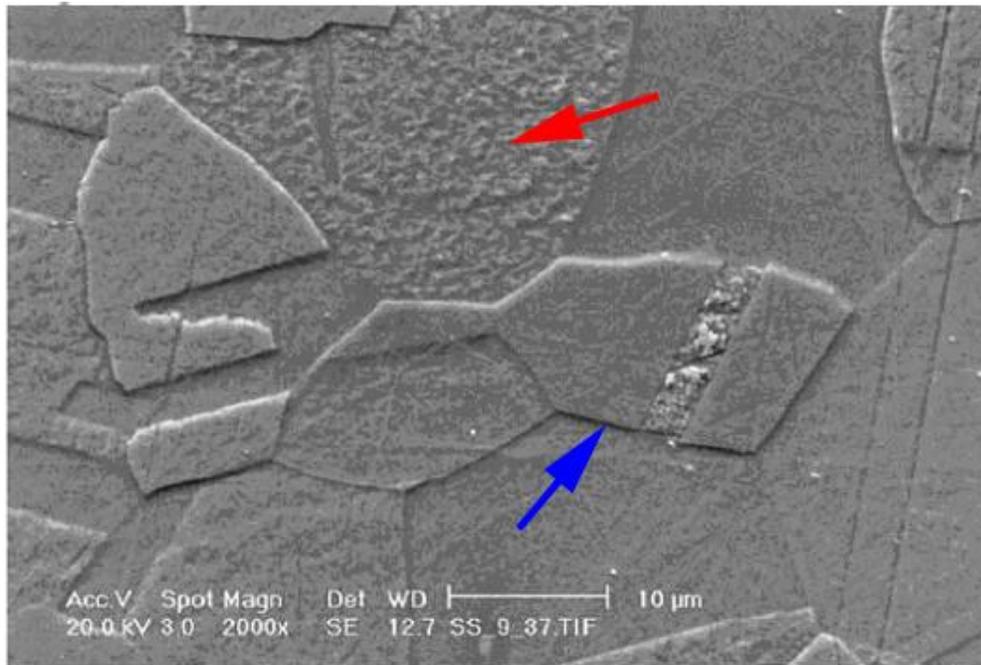


Рис. 1.11. SEM-знімок поверхні нержавіючої сталі, підданої розпиленню іонами дейтерію [263]; стрілками позначені шорсткості різного масштабу

За масштабами шорсткості в рамках такої моделі виділяють три класи поверхонь: 1) мікروشорсткі: $\sigma \ll \lambda$ та $\tau \ll \lambda$; 2) слабшорсткі: $\sigma \ll \lambda$ та $\tau \approx \lambda$; 3) сильношорсткі: $\sigma < \lambda$ та $\tau \gg \lambda$. На сьогодні не існує єдиної теорії для опису всіх типів поверхонь, проте така класифікація дозволяє обґрунтовано обрати модель у конкретному випадку. Далі розглянемо усі три класи шорсткостей.

1.8.2.1. Мікрошорсткі поверхні. У випадках, коли розмір шорсткості значно менший за довжину хвилі випромінювання, можливо застосування моделей ефективних середовищ. Ця модель замінює складну шорстку межу на ефективну плівку з гладкими границями. Плівка характеризується своїми ефективними оптичними константами та товщиною. Вибір цих констант відрізняється від простої одношарової моделі. У даному випадку робиться ключове припущення: матеріал уявної плівки — це суміш двох або більше компонентів, наприклад, матеріалу підкладки та зовнішнього середовища. Для визначення цих ефективних констант у першому наближенні можна використати таке співвідношення:

$$\frac{N_{ef}^2 - N_h^2}{N_{ef}^2 + 2N_h^2} = f_1 \frac{N_1^2 - N_h^2}{N_1^2 + 2N_h^2} + f_2 \frac{N_2^2 - N_h^2}{N_2^2 + 2N_h^2}, \quad (1.15)$$

де N_{ef} , N_h , N_1 и N_2 – комплексні показники заломлення ефективного середовища, основного матеріалу та матеріалів 1-го і 2-го типів в основному матеріалі; f_1 і f_2 - об'ємні частки матеріалів першого та другого типу ($f_1 + f_2 = 1$).

Залежно від того, що взяти за основний матеріал, можуть бути отримані різні моделі ефективних середовищ. Моделі ефективних середовищ викладені в [268–272]. Основні з них: 1) модель Лорентц–Лоренца, в якості основного матеріалу розглядається вакуум, тобто $N_h = 1$; 2) модель Максвелла–Гарнета, основний матеріал формується матеріалом 1 або 2, тобто $N_h = N_1$ або $N_h = N_2$; 3) модель Бругемана, в якості основного матеріалу виступає само ефективне середовище, тобто $N_h = N_{ef}$.

Таким чином, при використанні моделей ефективних середовищ підгінними параметрами стають не лише оптичні параметри плівки, які мають бути відомі, а й об'ємні частки матеріалів. Такий підхід зменшує кількість невідомих у рівнянні (1.1), але потребує знання оптичних констант усіх

компонентів і вибору ефективного середовища. Він не враховує розсіяння падаючого світла на шорсткості, тобто може застосовуватися лише в тому випадку, якщо частка розсіяного від шорсткості випромінювання є незначною порівняно з падаючим.

1.8.2.2. Слабощорсткі поверхні. Якщо розсіяння на шорсткості не можна знехтувати, необхідно застосовувати інші теоретичні підходи. На сьогодні найбільш розробленою з точки зору використання в еліпсометрії є теорія Релея–Райса [238, 242]. Теорія Релея–Райса (РРТ) базується на векторному збуренні розв’язку рівняння Максвелла для шорсткої поверхні. В рамках цього підходу електромагнітне поле обчислюється з точністю до другого порядку по збурюючому параметру σk^2 , де σ^2 — дисперсія амплітуди шорсткості, а k_0 — хвильовий вектор у вакуумі.

В рамках цієї теорії до коефіцієнтів Френеля вводиться поправка, пов’язана з шорсткістю:

$$r_j = r_j^0 + \sigma^2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f_i(x, y) \omega(x - n_0 k_0 \sin \varphi_0, y) dx dy, \quad (1.16)$$

де $j = p, s$, r_j^0 - коефіцієнти Френеля відповідної гладкої поверхні; f_i - деяка комплексна функція; ω - нормалізована спектральна щільність потужності [267] шорсткої поверхні як випадкового процесу; x і y — ортогональні координати. Функція f_i також залежить від оптичних констант середовища $N_0 = n_0 - ik_0$, шорсткого матеріалу $N_1 = n_1 - ik_1$, довжини хвилі λ та кута падіння φ_0 на середню площину шорсткості. З (1.16) та основного рівняння еліпсометрії можна обчислити еліпсометричні параметри шорсткої поверхні.

З фізичної точки зору РРТ є більш адекватною, ніж модель ефективних середовищ, оскільки базується на більш строгих співвідношеннях і математично пов’язує оптичні характеристики шорсткої поверхні з її статистичними

параметрами. Проте РРТ вимагає задання явного вигляду $f(x, y)$ та $\omega(x, y)$. Відомі кілька варіантів, проте їх правомірність і область застосування експериментально не досліджені [273].

Ситуація ускладнюється ще більше, коли розглядається багатошарова система плівок із шорсткими межами. У цьому випадку необхідно знати спільні густини розподілу всіх поверхонь розділу шарів, що проблематично навіть у найпростіших приватних випадках.

1.8.2.3. Сильношорсткі поверхні. При розгляді сильношорстких поверхонь уже не можна нехтувати дифракційними ефектами. Математичний опис таких систем стає досить складним. Існують два основних підходи: 1) скалярна теорія дифракції, яка базується на інтегральній теоремі Гельмгольца–Кіргофа [274, 275]; 2) векторна теорія дифракції, яка спирається на інтеграл Стреттона–Чу–Сільвера [266]. Обидва підходи потребують ще більшої кількості припущень щодо властивостей поверхні, ніж РРТ, і використовують досить складний математичний апарат.

1.8.3. Схеми еліпсометрів. Існує велика кількість модифікацій еліпсометрів [238]. Кожна з них має унікальні переваги і застосовується для вирішення певних завдань. Далі розглянуто дві основні поширені конфігурації еліпсометрів.

1.8.3.1. Схема нуль-еліпсометра. Нуль-еліпсометр має конфігурацію PCSA (Polarizer – Compensator – Sample – Analyzer) [238, 242], принципова схема якої наведена на рис. 1.11.

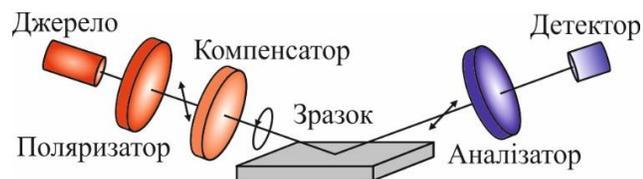


Рис. 1.11. Принципова схема нуль-еліпсометра [238]

Неполяризоване випромінювання від джерела проходить через лінійний поляризатор і потрапляє в компенсатор - пристрій, що забезпечує, як правило, чвертьхвильовий відносний зсув фаз між його ортогонально поляризованими компонентами без зміни співвідношення їх амплітуд. Випромінювання, що вийшло з компенсатора, падає під заданим кутом на досліджуваний зразок, відбивається від нього, змінюючи при цьому свій стан поляризації, і далі потрапляє через аналізатор на приймач. Поляризатор, компенсатор і аналізатор можуть обертатися кожен навколо своєї осі та встановлюватися під довільним азимутом. Кут падіння випромінювання можна регулювати в широких межах.

Процедура вимірювань за нульовою схемою полягає у такому виборі кутів повороту поляризатора та аналізатора (при фіксованому компенсаторі), при якому досягається мінімум сигналу на детекторі. Відповідні азимути аналізатора (A) та поляризатора (P) називають кутами гасіння [242], за якими можна розрахувати еліпсометричні параметри Ψ і Δ .

Існують чотири нееквівалентні пари значень кутів гасіння, які для ідеального еліпсометра дають однакові значення Ψ та Δ . Для реального еліпсометра параметри Ψ і Δ , отримані з різних пар A і P, можуть суттєво відрізнятися. Теоретичний аналіз показує, що усереднення еліпсометричних параметрів дозволяє компенсувати інструментальну похибку вимірювальної системи. Методика вимірювань, заснована на визначенні чотирьох пар кутів гасіння, називається чотиризонною і забезпечує найвищу точність і стабільність вимірювань [238, 241, 242].

1.8.3.2. Схема еліпсометра з обертовим аналізатором. Схема з обертовим аналізатором (RAE - Rotating Analyzer Ellipsometer) є оптимальною для дослідження властивостей поверхні металів. Далі розглянемо схему та принцип роботи RAE.

Розглянемо PSA-конфігурацію (поляризатор-зразок-аналізатор) еліпсометричного експерименту, схема якої показана на рис. 1.12.

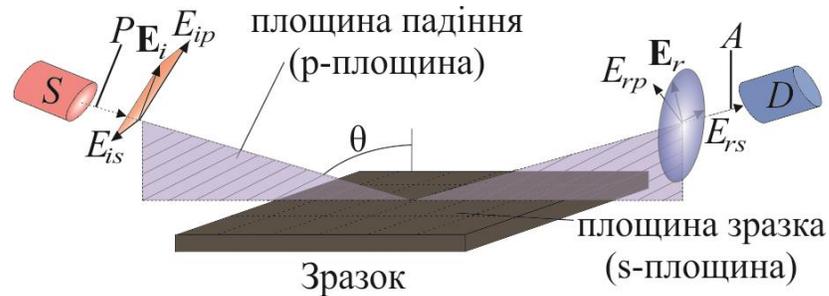


Рис. 1.12. Геометрія PSA-конфігурації еліпсометричного експерименту. θ - кут падіння; p, s - площини падіння та зразка; $E_{i(s)r(p)}$ — амплітуди p - та s -складових падаючої (i) і відбитої (r) хвилі; P і A — положення поляризатора та аналізатора; S - джерело випромінювання, D — детектор

В еліпсометрії стан поляризації електромагнітних хвиль описується за допомогою векторів і матриць Джонса [242]. Вектор Джонса характеризує повністю поляризовану хвилю через комплексні амплітуди проєкцій хвилі на координатні осі. Матриця Джонса, у свою чергу, описує, як змінюється вектор Джонса при взаємодії хвилі з оптичними елементами та досліджуваним об'єктом. Будь-яку лінійну оптичну систему, яка не деполаризує світло, можна описати добутком матриць Джонса кожного елемента системи. Якщо позначити вхідний вектор хвилі як E_i , а вихідний - як E_r , то їхній зв'язок виражається наступним рівнянням [242]:

$$E_r = \begin{bmatrix} \cos A & \sin A \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sin \Psi e^{i\Delta} & 0 \\ 0 & \cos \Psi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos P & 0 \\ \sin P & 0 \end{bmatrix} E_i, \quad (1.17)$$

де крайні матриці – матриці аналізатора і поляризатора (A і P – азимуту повороту аналізатора і поляризатора), середня – матриця зразка, Ψ і Δ – еліпсометричні параметри зразка.

Перемножив матриці у виразі (1.17) і поклавши $P = 45^\circ$, отримаємо вираз для $E_r(A)$:

$$E_r(A) = \cos A \sin \Psi \exp(i\Delta) + \sin A \cos \Psi. \quad (1.18)$$

Відповідно інтенсивність випромінювання на приймачі має вигляд наступним чином:

$$I(A) = |E_r(A)|^2 = 1 - \cos 2\Psi \cos 2A + \sin 2\Psi \cos \Delta \sin 2A. \quad (1.19)$$

Пронормуємо (1.19) на $1 - \cos 2P \cos 2\Psi$:

$$I(A) = \left[1 + \left(\frac{\cos 2P - \cos 2\Psi}{1 - \cos 2P \cos 2\Psi} \right) \cos 2A + \left(\frac{\cos 2P \sin 2\Psi \cos \Delta}{1 - \cos 2P \cos 2\Psi} \right) \sin 2A \right]. \quad (1.20)$$

Позначимо через α і β множники при $\cos 2A$ і $\sin 2A$, відповідно. α і β можуть бути записані наступним чином [238]:

$$\alpha = \frac{\operatorname{tg}^2 \Psi - \operatorname{tg}^2 P}{\operatorname{tg}^2 \Psi + \operatorname{tg}^2 P}, \quad \alpha = \frac{2 \operatorname{tg} \Psi \cos \Delta \operatorname{tg} P}{\operatorname{tg}^2 \Psi + \operatorname{tg}^2 P}. \quad (1.21)$$

Вирішив рівняння (1.21) спільно отримаємо вирази для Ψ і Δ :

$$\operatorname{tg} \Psi = \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} |\operatorname{tg} P|, \quad \cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}}. \quad (1.22)$$

Вираз (1.20) за своєю структурою відповідає другому члену розкладу функції $I(A)$ у ряд Фур'є. Відповідно, множники перед $\cos 2A$ і $\sin 2A$ (тобто, α і β) можна інтерпретувати як коефіцієнти Фур'є цього ряду. Тоді α і β можна обчислити як такі інтеграли [238]:

$$\alpha = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} I(A) \cos 2A dA, \quad \beta = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} I(A) \sin 2A dA, \quad (1.23)$$

де $I(A)$ – експериментально виміряна залежність інтенсивності випромінювання від азимуту аналізатора A .

1.9. Терагерцева еліпсометрія

Останнім часом розвиток терагерцевої спектроскопії відбувається дуже інтенсивно. Вона застосовується у багатьох галузях науки та техніки. Зокрема, терагерцева еліпсометрія дедалі частіше використовується для дослідження сильно корельованих матеріалів, високотемпературних надпровідників, напівпровідників, багатошарових систем, метаматеріалів тощо (наприклад, [276–280]). Крім того, терагерцеві технології знаходять нові комерційні та військові застосування, наприклад у сферах безпеки, біомедицини, зв'язку тощо [281]. Завдяки відносно великій глибині проникнення, терагерцеві (1...10 ТГц) та субтерагерцеві (0,1...1 ТГц) електромагнітні хвилі є перспективними для неруйнівного контролю та контролю технологічних процесів [282, 283]. Це дозволяє виявляти не лише дефекти поверхні, а й приховані пори, границі розмежування та внутрішні механічні пошкодження [284]. У радіохвильовому діапазоні, завдяки великій довжині хвилі, значно зменшено вплив перехідних шарів, що дозволяє практично реалізувати модельні системи з ідеальними межами розділу, що особливо важливо для експериментальної перевірки теоретичних результатів. Також у цьому діапазоні легко реалізувати різні моделі шорстких поверхонь і з прийнятною точністю перевірити рішення ряду важливих задач подібного типу. Отже, розвиток радіохвильової еліпсометрії не лише розширює коло завдань, розв'язуваних цим методом, а й дозволяє проводити подальші дослідження «оптичної» еліпсометрії. Однак розширення еліпсометрії у терагерцевий діапазон виявилось особливо складним, що пов'язано із відставанням розвитку терагерцевих компонентів порівняно з іншими спектральними діапазонами [285].

Розглянемо нещодавні розробки компонентів для ТГц діапазону частот. В даний час доступний широкий спектр компонентів, необхідних для побудови терагерцевих еліпсометрів, включаючи поляризатори на основі дротяної

решітки, виготовлені з вуглецевих нанотрубок [286], алюмінію [287] та тонких плівок [288]. Для зміни стану поляризації випромінення розроблено ланку пристроїв на основі рідких кристалів [289], деревині з високим двозаломленням [290, 291] і терагерцовим метахвильовим пластинам [292-294]. Що стосується джерел терагерцового випромінювання, то для досягнення високої роздільної здатності спектроскопічної еліпсометрії використовувалися генератори зворотної хвилі (ГЗХ) та твердотільні джерела, такі як синтезатори та генератори, керовані напругою (ГКН) з помножувачами частоти. Терагерцеву еліпсометрію можна розділити на терагерцову еліпсометрію з частотним розподіленням (FD) і еліпсометрію з часовим розподіленням (TD) [295]. Фундаментальні відмінності між цими підходами вимагають використання різних приладів для FD та TD.

Прилади TD набули більшого поширення завдяки доступності потужних лазерних систем з короткими імпульсами (фемтосекундні лазери). Більшість сучасних систем TD використовують фотопровідні антени як у якості детектора, так і у якості джерела випромінювання, які добре підходять для генерації і детектування імпульсного терагерцового випромінювання завдяки своїй широкій смузі пропускання і малому часу відгуку.[296-298]. TD прилади дозволяють отримувати еліпсометричні дані в широкій спектральній смузі (до кількох ТГц). Прилади TD дозволяють отримувати еліпсометричні дані в широкому спектральному діапазоні, що зазвичай охоплює кілька ТГц, однак роздільна здатність становить кілька ТГц, що недостатньо для ряду задач [295, 299-305].

Типова FD установка включає лінійний поляризатор, що обертається у якості аналізатора та фіксований або обертовий лінійний поляризатор для формування заданого стану поляризації випромінення. Історично використовувалися джерела на основі ЛЗХ, часто у поєднанні з кліткою Голя у якості детектора. [306-310] Однак у клітки Голя є низка обмежень, зокрема, низька частота дискретизації (кілька Гц), тому раціональне впровадження

квaziоптичних детекторів (КОД) у більш сучасних FD установках. КОД-детектори забезпечують значно більшу швидкість зчитування, що робить їх ідеальними для FD швидкодіючих установок. Незважаючи на цю перевагу, квaziоптичні детектори демонструють зниження чутливості до терагерцового випромінювання зі зростанням частоти, що може обмежувати їх ефективність у деяких задачах. [311, 312]

Вищесказане ставить перед дослідниками доволі складну задачу з розвитку терагерцевої техніки, зокрема терагерцевоих еліпосметрів.

Висновки розділу 1

В огляді розглянуті перспективні матеріали для виготовлення компонентів термоядерних установок. Наведено дослідження радіаційної стійкості структури та властивостей різних марок W і сплаву CuCrZr. Обговорюються перспективні методи дослідження радіаційних перетворень на поверхні металів і сплавів, зокрема методом оптичної еліпсометрії. Розглянуті перспективи діагностики матеріалів і покриттів як за допомогою оптичної, так і терагерцової еліпсометрії, зокрема покриттів, отриманих методом МПО, і активованого вугілля, що використовується в системах вентиляції АЕС. Можна виділити наступні основні моменти:

1. Зародження та ріст блистерингу пов'язані з такими дефектами, як дислокаційні петлі. Ці радіаційно-індуковані дефекти можуть призвести до зниження теплопровідності, механічних властивостей та експлуатаційних характеристик вольфраму, а також до непередбачуваної поведінки матеріалу в умовах опромінення потоком частинок або теплових навантажень. Тому необхідно встановити внутрішній зв'язок між мікроструктурою мікро- та наномасштабних пошкоджень і експлуатаційними характеристиками, підвищити експлуатаційні властивості та продовжити термін служби за рахунок управління мікроструктурою вольфраму. Блистеринг є найпоширенішим типом мікро- та наномасштабних радіаційних пошкоджень вольфраму. Механізм зародження блистерів потребує подальшого вивчення, що, у свою чергу, вимагає розвитку методів діагностики радіаційних пошкоджень, зокрема на ранніх стадіях. Металічні дзеркала стануть найважливішими компонентами всіх оптичних методів діагностики та візуалізації в термоядерних установках наступних етапів. Передача світлових сигналів здійснюватиметься за допомогою дзеркал, які є першими компонентами перископічних систем, що направляють світло у

захисному блоці. Актуальним завданням є вивчення ерозії поверхні W-дзеркал та їх відбивної здатності під впливом умов у термоядерних установках.

2. Великий інтерес дослідників до сплаву Cu-Cr-Zr пов'язаний насамперед із його рекомендацією (відповідно до специфікації ITER) для виготовлення елементів охолодження першої стінки та дивертора. Властивості матеріалу в незначній мірі залежать від таких факторів, як хімічний склад, розмір зразка, проте дуже чутливі до таких факторів, як термічна та холодна обробка. Різні часи витримки, температура відпалу, швидкість охолодження твердого розчину та режими старіння призводять до різних властивостей матеріалу. Проведення додаткової ПД перед етапом старіння дозволяє значно покращити фізико-механічні властивості сплаву. Хоча багато досліджень зосереджені на тому, як ПД впливає на розмір включень вторинних фаз, необхідне більш глибоке вивчення інших аспектів. Зокрема, того, як саме попередня ПД впливає на розмір зерен матриці; динамічний розпад пересиченого твердого розчину та розподіл включень вторинних фаз, що утворюються в результаті цих процесів. Також необхідне дослідження фізичних властивостей отриманих структур.

3. Матеріали, оброблені мікродуговим оксидуванням, завдяки своїй високій корозійній та зносостійкості застосовуються у різних галузях промисловості та енергетики, зокрема в експериментальних термоядерних установках. Властивості отриманого покриття значною мірою залежать від ряду факторів (матеріал, геометрія заготовки, умови проведення МДО тощо). Тому відпрацювання технологічних процесів отримання МДО-покриття є актуальним завданням.

4. Незважаючи на наявність нових сорбентів із високими властивостями, активоване вугілля, завдяки своїй універсальності та дешевизні, дуже широко використовується в різних галузях науки та техніки, зокрема в системах вентиляції АЕС. Контроль характеристик активованого вугілля є невід'ємною

частиною його розробки або виробництва. У огляді наведено ряд загальноприйнятих методів контролю сорбційних характеристик АУ, проте необхідність розробки дешевих експрес-методів неруйнівного контролю АУ залишається актуальною. Також актуальним є контроль вологості, яка знижує сорбційні властивості АУ.

Для всіх вищезазначених завдань розробка принципово нових високочутливих експрес-методів діагностики та неруйнівного контролю поверхні (в тому числі сильно шорстких) матеріалів є актуальною. Перспективними методами діагностики поверхні є оптичні, до переваг яких можна віднести наступне:

1. Комплексне використання оптичних методів (таких як кутова та спектральна еліпсометрія, рефлектометрія, інтерферометрія) надзвичайно ефективно для вивчення структури поверхні матеріалів та покриттів. Методи еліпсометрії та рефлектометрії дуже чутливі до характеристик поверхні (наприклад, структури та шорсткості) і взаємно доповнюють один одного.

2. Оптичні методи дозволяють досліджувати як структурні зміни поверхні (у масштабах від мікрон до субнанометрових), так і зміни електронної структури матеріалів. Оскільки зондувальний пучок ширший за один мікрон, результат вимірювання є інтегральною характеристикою по площі, що зменшує спотворення, викликані локальними флуктуаціями властивостей.

3. Оптичні методики також дають змогу будувати моделі фізичних процесів, що відбуваються на поверхні. Однак еліпсометрія є непрямим методом, і її результати залежать від адекватності використовуваних фізичних моделей поверхні. На сьогодні найкраще розроблені моделі ідеальних, гладких систем та спрощені моделі шорсткості, які до них зводяться. Оскільки застосовність цих спрощених моделей обмежена, актуальним завданням залишається розробка

нових, більш точних моделей реальних шорстких поверхонь та методів їх експериментальної перевірки.

4. Розвиток радіохвильової еліпсометрії не лише збільшує кількість розв'язуваних задач, але й дає поштовх для подальших досліджень в рамках класичної (оптичної) еліпсометрії. Завдяки радіохвильовій еліпсометрії стає можливим виявляти не лише зовнішні дефекти, але й приховані структурні елементи, такі як пори, межі розділу та внутрішні пошкодження. Ключовою перевагою є велика довжина хвилі, яка мінімізує вплив перехідних шарів. Це дозволяє експериментально створювати моделі з ідеальними межами розділу, що є цінним для перевірки теоретичних припущень. Крім того, метод полегшує практичну реалізацію та точну перевірку різних моделей шорстких поверхонь. Отже, актуальним завданням є розвиток комплексу терагерцевих методик дослідження поверхонь матеріалів.

Постановка задач

1. Вивчити основні закономірності ерозії та еволюції структури поверхні зразків W під впливом факторів, що імітують умови роботи в ITER: дослідити вплив послідовного опромінення нейтронами та впливу АП плазми на рельєф поверхні та оптичні характеристики найбільш перспективних кандидатів для PFC/ПЗ – W-IG та рекристалізованого (W-rc) W-IG. Провести порівняльний аналіз, побудувати фізичні моделі шорсткої поверхні та визначити роль рекристалізації W у її формуванні.
2. Дослідити вплив ступеня деформації квазігідроекструзією при 77 К на властивості сплаву CuCrZr, а також з'ясувати природу змін структури та властивостей. Визначити ступінь деформації, при якій сплав має оптимальне поєднання фізико-механічних властивостей. Дослідити вплив послідовного застосування РККП та КГЕ на структуру та властивості сплаву CuCrZr, зокрема оцінити радіаційну стійкість отриманого матеріалу до атомів перезарядки. Дослідити можливості діагностики радіаційно-індукованих дефектів за допомогою оптичних еліпсометричних методів.
3. Для розвитку методів діагностики радіаційно-індукованих дефектів та верифікації моделей шорстких поверхонь розробити та створити спектральний терагерцовий еліпсометр. Для цього розробити та зібрати квазіоптичну схему, систему керування, програмне забезпечення як для управління еліпсометром, так і для обробки експериментальних даних. Провести тестування створеного приладу на різних об'єктах дослідження.
4. Провести масштабне моделювання впливу дефектів різного типу (в тому числі радіаційно-індукованих) та розмірів, характерних для поверхні зразків дисперсійно-укріпленого сплаву Cu-Cr-Zr та W, підданих іонному розпиленню, на результати еліпсометричного експерименту в оптичному діапазоні. Створити

модельні зразки з дефектами різного типу мм масштабу, дослідити їх вплив на дані ТГц еліпсометрії. Верифікувати фізичні моделі поверхонь, запропоновані для обробки еліпсометричних та рефлектометричних експериментальних даних, отриманих для зразків Cu-Cr-Zr та W.

5. Дослідити структури та склад МПО покриттів на алюмінієвих сплавах, розробити методи на основі терагерцової еліпсометрії для неруйнівного експрес-контролю цих покриттів. Дослідити радіаційну стійкість металів, МПО покриттів та інших матеріалів методом ТГц еліпсометрії. Зробити висновки про можливості застосування цього методу для неруйнівного експрес-контролю радіаційних перетворень на поверхні твердого тіла.

6. На основі отриманих даних та розроблених методів суб-ТГц еліпсометрії дослідити її можливості визначення пористості (об'єму пор) і вологості гранул активованого вугілля. Створити зразки для дослідження властивостей АУ та розробити алгоритм аналізу даних експериментальної еліпсометрії створених зразків.

РОЗДІЛ 2.

РОЛЬ РЕКРИСТАЛІЗАЦІЇ ВОЛЬФРАМУ У ФОРМУВАННІ ШОРСТКОСТІ ЙОГО ПОВЕРХНІ ПІД ВПЛИВОМ ПОСЛІДОВНОГО ВПЛИВУ НЕЙТРОНІВ ТА АТОМІВ ПЕРЕЗАРЯДКИ

В розділі представлено результати досліджень модифікації структури поверхні та зміни оптичних властивостей двох типів вольфраму (W-IG і W-rc) під впливом чинників, що імітують умови роботи в термоядерних установках, а саме Міжнародному експериментальному термоядерному реакторі (ITER): послідовний вплив нейтронів та атомів перезарядки (розпорошення). Проведено комплексні дослідження радіаційних перетворень поверхні, методами оптичної еліпсометрії та рефлектометрії, що дозволили з'ясувати фізичні механізми її ерозії під впливом чинників ITER і побудувати моделі шорсткості поверхні. Вперше обґрунтовано модель співіснування двох типів шорсткості на поверхні W-IG та її модифікування при рекристалізації. Основні результати розділу опубліковано в наступних роботах [313-319].

2.1. Зразки та методика експерименту

Досліджено зразки ПД із вольфраму двох типів. Перший тип – W-IG – матеріал, модифікований з метою задоволення вимог конструкцій реактора [320]. Вольфрамова пластина чистотою 99,99% та теоретичною щільністю 99,7% була виготовлена за технологією компанії A.L.M.T. Corp. (Японія), детально описаною в [321]. Прут полікристалічного вольфраму піддавався куванню в радіальному напрямку (рис. 2.1, а) та відпалу протягом 1 години при 1000 °С для зняття механічних напружень, що виникли під час пластичної деформації. Внаслідок такої обробки зерна W витягнуті перпендикулярно до напрямку деформації (рис. 2.1, б). На рис. 2.1, в та г наведено фотографії поверхні вздовж і поперек осі циліндра відповідно. Мікроструктура W-IG складається з кристалитів, орієнтація яких пов'язана з віссю деформації при виготовленні, і представляє собою зерна,

витагнуті вздовж осі деформації. Розмір зерен становить приблизно 1–3 мкм у ширину та до 5 мкм у довжину.

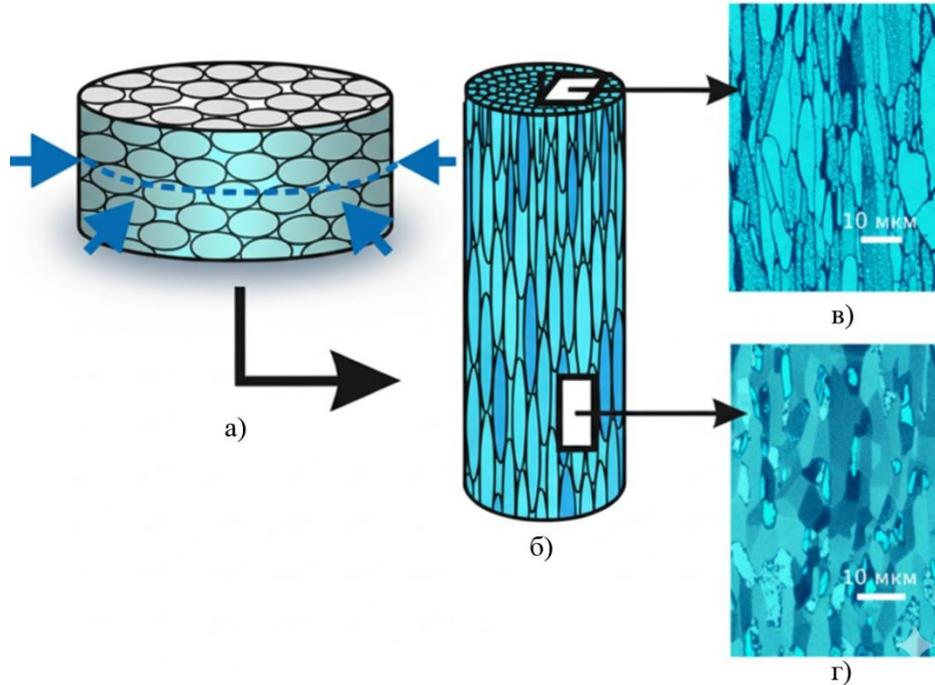


Рис. 2.1. Схема технологічного процесу та результуюча структура зерен вольфрамового прута: прут до (а) та після (б) кування в радіальному напрямку; структура зерен – перпендикулярно (в) та паралельно (г) осі прута

Технологія отримання W-IG дозволяє досягти високої теплопровідності в напрямку нормалі до поверхні. Для W-IG із зернами, витягнутими перпендикулярно до поверхні, теплопровідність вища, а утримання водню у 2–10 разів більше, ніж у матеріалу із зернами в площині поверхні [322]. Вольфрам має ОЦК-решітку. При радіальному стисканні метали з решіткою такого типу набувають дві переважні орієнтації – $[100]$ та $[110]$ [323]. Таким чином, з'являється текстура деформації, яка визначається технологією виготовлення ITER-grade вольфраму.

Другий тип вольфраму (W-rc) отримано рекристалізацією W-IG вольфраму шляхом відпалу при 2073 K протягом 1 години.

Пластини W-IG та W-rc розрізали на зразки розміром $10 \times 10 \times 2$ мм³, які поліровані з обох сторін механічно та електрохімічно до високої оптичної якості поверхні. Зразки вирізали вздовж осі циліндра – у напрямку текстури (рис. 2.1, б, г).

Для моделювання нейтронного опромінення в ITER зразки W-IG та W-rc обробляли іонами W⁶⁺ з енергією 20 MeV до дози 3,0 зна (self-damaged W). Максимум пошкодження знаходився на глибині 1,35 мкм, середня глибина проникнення іонів W становила $\approx 2,2$ мкм. Зворотний бік зразків не піддавався опроміненню іонами W⁶⁺ і використовувався як контрольний під час наступного розпилення іонами Ar з енергією 600 eV, імітуючи розпилення атомами перезарядки. Таким чином, для дослідження було підготовлено два зразки з вольфраму різних типів.

Перед початком процедури розпилення обидві сторони зразка піддавалися стандартній процедурі видалення органічних забруднень протягом $t = 30$ хв із використанням дейтерієвої плазми, отриманої в умовах електронно-циклотронного резонансу (частота $f = 2,35$ ГГц) на установці ДСМ-2 (при прискорювальній напрузі – 60 В та щільності струму $j = 1,57$ mA/cm²).

Після очищення зразки піддавалися етапам розпилення, після кожного з яких поверхню досліджували *ex situ* за допомогою оптичної мікроскопії, рефлектометрії (шляхом вимірювання спектра нормального відбиття $R(\lambda)$ при $\lambda = 220\text{--}650$ нм), інтерферометрії та еліпсометрії (еліпсометричні параметри Ψ та Δ вимірювалися в спектральному діапазоні 450–760 нм). Крім того, для визначення товщини розпиленого шару h вимірювали втрати маси зразка після кожного етапу. Розпилення з обох сторін проводилося у 7 етапів з накопиченням флюєнсів $F_1 = 2,3 \times 10^{18}$, $F_2 = 5,65 \times 10^{18}$, $F_3 = 1,2 \times 10^{19}$, $F_4 = 2,9 \times 10^{19}$, $F_5 = 4,4 \times 10^{19}$, $F_6 = 5,2 \times 10^{19}$ та $F_7 = 6,5 \times 10^{19}$ іон/м². Через низьку швидкість розпилення вольфраму іонами водню та дейтерію для скорочення тривалості експерименту використовували іони Ar⁺ з енергією 600 eV.

У цьому розділі обговорюються результати для першого F_1 (флюєнс $0,23 \cdot 10^{23}$ іон/м²) та останнього F_7 (накопичений флюєнс $6,5 \cdot 10^{23}$ іон/м²) розпилень. Спочатку розпилювали контрольну сторону зразка, потім зразок перевертали, і в ідентичних умовах розпилювали опромінену сторону (3 зна). Товщина розпиленого шару після останнього розпилення становила 3,9 мкм, що приблизно вдвічі перевищує середню глибину проникнення іонів W^{6+} .

Після очищення та кожного етапу розпилення поверхню зразка аналізували за допомогою оптичної мікроскопії та інтерферометрії.

Для дослідження рельєфу поверхні використовували мікроінтерферометричний комплекс на базі мікроінтерферометра МП-4 [324, 325] та багатофункціональний оптичний комплекс [326, 327]. Поверхню більш детально вивчали за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ – С3М Solver P47-PRO), скануючої електронної мікроскопії (SEM) з EBSD-аналізом – JSM 6390LV (JEOL Ltd., Японія) та конфокальної лазерної скануючої мікроскопії (CLSM; Olympus LEXT OSL4000).

2.2. Послідовний вплив нейтронів та атомів перезарядки на структуру та оптичні властивості зразків дзеркал W-IG та W-RC

2.2.1. ITER-grade вольфрам – W-IG.

2.2.1.1. Структура поверхні. Детальне вивчення структури поверхні зразка W-IG, початкової та опроміненої до 3 зна, до розпилення плазмою, отримане за допомогою мікроінтерферометричного комплексу, показало, що обидві поверхні гладкі, про що свідчать паралельні смуги на інтерференційних картинах [313]. При цьому карти якісно не відрізняються для початкової поверхні та для попередньо обробленої іонами W^{6+} дозою 3 зна; швидкість розпилення однакова для початкових і self-damaged зразків W-IG.

Більш детально особливості появи шорсткості, що виникла внаслідок розпилення, досліджено за допомогою АСМ (рис. 2.2). На профілі спостерігаються два типи шорсткості: дрібномасштабна ($R_{mz} \approx 100$ нм) та

крупномасштабна ($R_{k_z} \approx 2$ мкм). Для з'ясування природи появи цих двох типів шорсткості проведено додаткові дослідження CLSM та EBSD.

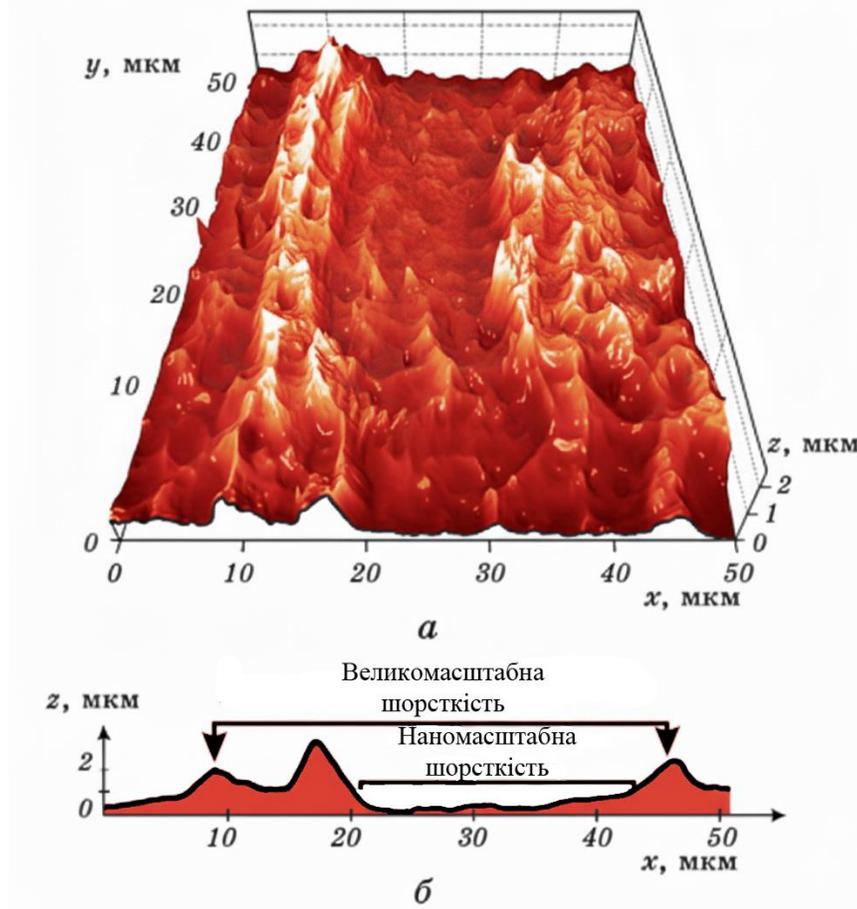


Рис. 2.2. Структура поверхні зразка W-IG після розпилення шару товщиною $\approx 3,9$ мкм (дані АСМ) (а) та її профіль (б)

Переважаючі кристалографічні напрямки рельєфу добре помітні на рис. 2.3 і спрямовані з верхнього лівого до нижнього правого кута рисунка. Ідентичність кольору означає, що орієнтації зерен всередині такої області (їх можна назвати «конгломератами») близькі одна до одної. З аналізу рис. 2.3 можна зробити висновок: якщо відхилення орієнтації зерен полікристалічного W-IG від даного кристалографічного напрямку не перевищує $\pm 9^\circ$, то коефіцієнт їх розпилення буде таким, як для зерен, точно орієнтованих уздовж цієї осі. Кожна група зерен

(конгломерат) позначена на рис. 2.3 а певним кольором. Дрібномасштабна шорсткість спостерігається всередині конгломерату.

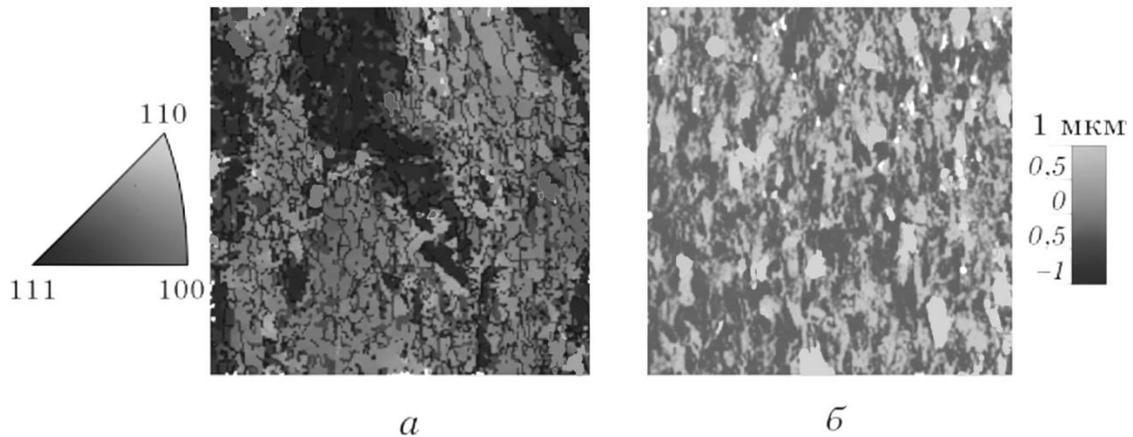


Рис. 2.3. Поверхня зразка W-IG: ділянка 90×90 мкм² (дані EBSD), орієнтація зерен перпендикулярно до поверхні визначається кольоровим кодуванням (вставка зліва) (а); 2D-результати вимірювань CLSM після розпилення іонами Ar ($F_7 = 6,5 \cdot 10^{23}$ іон/м²). Розмір зображення – 1100×1100 мкм². Для визначення висоти зерен справа наведена шкала висот (б)

Конгломерати створюють анізотропну субструктуру матеріалу з групами різних розмірів та формують поверхневу шорсткість з великим періодом. Середня відстань між такими групами визначає величину крупномасштабної неоднорідності.

Такий рельєф поверхні принципово відрізняється від рельєфу звичайних полікристалічних зразків, розпилених за аналогічних умов [328], і є наслідком складної технології виготовлення W-IG. Період неоднорідності різний у різних напрямках і становить ≈ 30 мкм та ≈ 130 мкм по горизонталі та вертикалі відповідно (рис. 2.3, б).

Таким чином, експериментальне дослідження структури показало, що розміри мікроструктурних елементів вольфраму (≈ 5 мкм у довжину та $\approx 1-3$ мкм у ширину) не є визначальними для характеристики мікрорельєфу. Реальний

рельєф, що розвивається на поверхні W-IG під час розпилення, має значно більші лінійні розміри.

Слід також звернути увагу на те, що на рис. 2.3 переважають чорний та сірий кольори, тобто напрямки $\{100\}$ та $\{110\}$, а білий (напрямок $\{111\}$) практично відсутній. У цьому проявляється текстура, пов'язана з різною орієнтацією зерен полікристалічного вольфраму, що виникла внаслідок механічної обробки при створенні W-IG. Утворення переважних орієнтацій у процесі пластичної деформації тісно пов'язане як із характером напруженого та деформованого стану, так і зі змінами структури металу, що відбуваються під час обробки тиском.

Текстуру вольфраму за даними ряду досліджень можна описати орієнтацією $\{001\}$ (110) [11]. Розсіювання при ступені деформації 96 % становить $\pm 12^\circ$ навколо напрямку прокатки та $\pm 7^\circ$ навколо поперечного напрямку. Аналіз отриманих текстур може надати інформацію про механізм пластичної деформації, оскільки тип текстури значною мірою визначається тим, по яких кристалографічних площинах і напрямках відбувається ковзання. Отже, на основі аналізу текстур можна зробити висновок, що основною площиною ковзання для вольфраму є площини $\{112\}$.

Оскільки W-IG планується використовувати як матеріал для ПД, першочерговим завданням стає дослідження впливу анізотропного рельєфу поверхні, що розвинувся внаслідок впливу факторів ITER, на її оптичні характеристики.

2.2.1.2. Оптичні властивості. Вимірювання коефіцієнта дзеркального відбиття $R(\lambda)$ при нормальному падінні виконували після кожного бомбардування зразків іонами Ar-плазми. У початковому стані (після очищення) спектри відбиття якісно та кількісно добре збігаються зі справочними. На рис. 2.4 наведено коефіцієнти дзеркального відбиття опроміненої (З зна) іонами вольфраму та початкової (неопроміненої) сторони зразка W-IG залежно від

флюенсу (у всьому спектральному діапазоні залежності якісно збігаються, наведено для $\lambda = 600$ нм). З рис. 2.4 видно, що немає ні якісної, ні кількісної різниці між швидкостями розпилення для обох сторін зразка. Коефіцієнт відбиття $R(\lambda)$ швидко зменшується зі зростанням флюенсу, що зумовлено розвитком шорсткості поверхні.

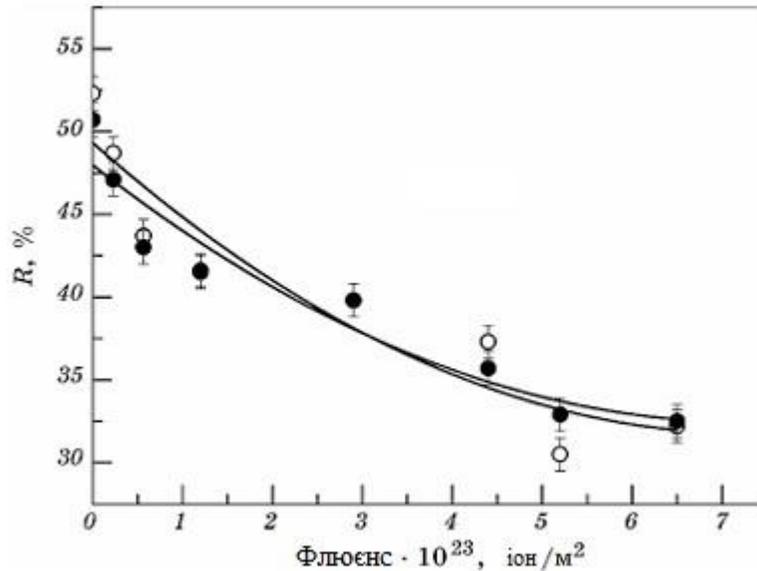


Рис. 2.4. Залежність коефіцієнта відбиття при нормальному падінні хвиль довжиною 600 нм від флюенсу необробленої (0 зна – \circ) та опроміненої (3 зна – \bullet) сторін зразка W-IG

Еліпсометричні параметри Ψ (у більшій мірі) та Δ виявилися однаково чутливими як до дози попереднього опромінення, так і до флюенсу. Це також пов'язано з розвитком шорсткості, що виникла внаслідок попереднього опромінення і зростає зі збільшенням флюенсу. За даними спектроеліпсометрії для Δ залежність значно більша як від дози попереднього опромінення, так і від флюенсу. Останнє дозволяє вважати, що шорсткий шар, який відповідає за експериментально виявлені особливості поведінки еліпсометричних параметрів, може бути змодельований за допомогою ефективного середовища (плівки), що утворюється на зразку вольфраму внаслідок попереднього опромінення іонами

вольфраму, а його товщина залежить від дози опромінення. Очевидно, що при цьому повинна переважно змінюватися фаза, тобто еліпсометричний параметр Δ , що й спостерігається експериментально.

2.2.1.3. Модель шорсткої поверхні W-IG. На основі отриманих експериментальних результатів можна побудувати модель, засновану на відомих методах опису шорсткого шару, у рамках якої можна оцінити вплив попереднього опромінення іонами вольфраму на характеристики поверхні досліджених зразків.

На рис. 2.5 показано модель поверхні досліджених зразків. Наявність мікроскопічної шорсткості враховано в рамках моделі ефективного середовища Бруггемана [238] – ВЕМА (Bruggeman Effective Media Approximation), коли шорсткий шар замінюється ефективною однорідною плівкою, що представляє собою суміш матеріалу підкладки та навколишнього середовища (повітря - порожнеча).

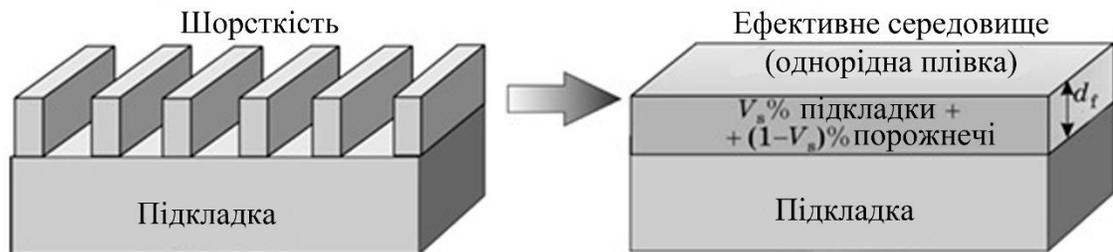


Рис. 2.5. Модель поверхні. Шорсткий шар замінений ефективною однорідною плівкою

У цьому випадку комплексний показник заломлення $N = n - ik$ ефективного середовища можна визначити з наступного співвідношення [238, 242]:

$$\sum_j v_j (N_j^2 - N^2) / (N_j^2 - 2N^2) = 0, \sum_j v_j = 1, \quad (2.1)$$

де v_j – об’ємна частка j -ї компоненти, $N_j = n - ik$ – її комплексний показник заломлення. Оптичні константи (n, k) матеріалу підкладки (W) взяті зі

довідника [18]. Параметри плівки (частка матеріалу підкладки v_s та ефективна товщина плівки d_f) визначалися за допомогою еліпсометричних вимірювань ($\Psi(\theta)$ та $\Delta(\theta)$ для $\lambda = 633$ нм) шляхом мінімізації середньоквадратичної похибки (σ) апроксимації експериментальних даних модельними:

$$\sigma = \left(\sum_{i=1}^M [(\Psi_i^e - \Psi_i^M)^2 + (\Delta_i^e - \Delta_i^M)^2] \right)^{1/2} / M, \quad (2.2)$$

де Ψ_i^e та Δ_i^e – експериментальні значення еліпсометричних параметрів, а Ψ_i^M та Δ_i^M – обчислені у вибраній моделі; M – кількість кутів падіння, при яких проводилися вимірювання. Значення σ слугує кількісною мірою коректності моделей при їхньому порівнянні. Параметри плівки на різних стадіях обробки наведені в табл. 2.1. У всіх випадках отримано досить високу точність апроксимації ($\sigma < 1$), що свідчить про адекватність побудованої моделі.

Таблиця 2.1.

Параметри плівки ($\lambda = 633$ нм) на різних стадіях впливу для необробленої (0 зна) та опроміненої (3 зна) сторін зразка W-IG: v_s – об’ємна частка матеріалу підкладки у плівці, d_f – товщина плівки, n та k – показник заломлення та коефіцієнт поглинання матеріалу підкладки (W) [329] відповідно, R – коефіцієнт відбиття, σ – середньоквадратична похибка.

| Доза опромінення | Стадія впливу. Флюенс $\times 10^{23}$, іон/м ² | v_s , % | d_f , нм | n | k | R , % | σ |
|------------------|---|-----------|------------|------|------|---------|----------|
| 0 зна | Після чистки | 43 | 3 | 1,95 | 0,76 | 50,4 | 0,28 |
| | 6,5 (F7) | 60 | 2 | 2,40 | 1,31 | 51,1 | 0,92 |
| 3 зна | Після чистки | 86 | 1 | 3,18 | 2,33 | 51,5 | 0,67 |
| | 6,5 (F7) | 38 | 10 | 1,82 | 0,62 | 48,9 | 0,95 |

На рис. 2.6, а–г наведено залежності параметрів плівки (товщина d_f та відсоток матеріалу підкладки v_s) та розрахункового значення коефіцієнта відбиття R від флюенсу. Для з'ясування тенденцій кожної з залежностей побудовано їхні лінійні апроксимації.

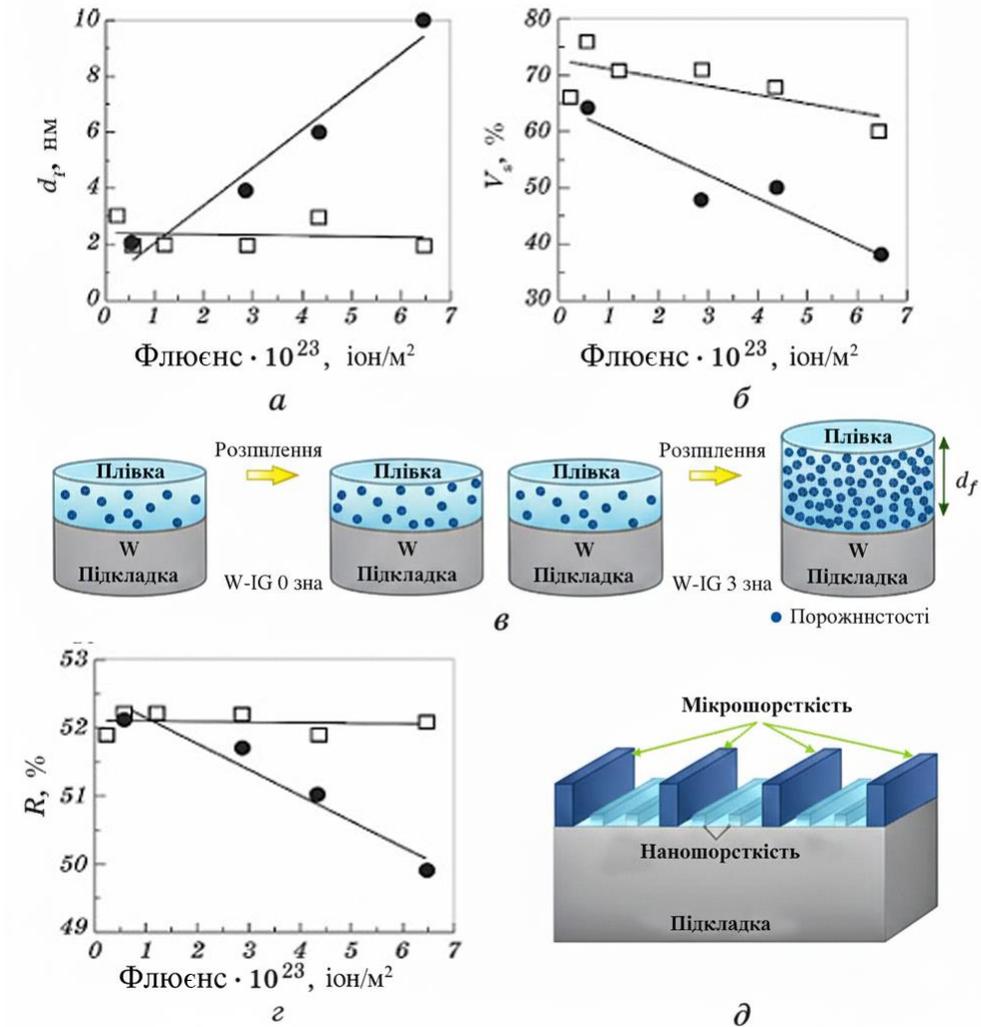


Рис. 2.6. Параметри моделі поверхні попередньо опроміненої (3 зна) та необробленої (0 зна) сторін зразка W-IG залежно від флюенсу: товщина плівки (а), об'ємна частка матеріалу підкладки у плівці (б), результати розпилення (товщина плівки та її щільність) (в) та коефіцієнт відбиття ($\lambda = 633$ нм) (суцільними лініями показано лінійні тренди відповідних параметрів) (г), уточнена модель поверхні зразка W-IG із шорсткими структурами двох масштабів (д)

Ефективна товщина плівки d_f (рис. 2.6, а, в) залишається постійною для необробленої сторони зразка та швидко зростає для опроміненої.

З рис. 2.6, б видно, що відсоток матеріалу підкладки v_s зменшується, а отже «пористість» плівки (частка пустот) зростає зі збільшенням флюенсу (рис. 2.6, в). При цьому попередньо опромінена сторона зразка «розпушується» значно швидше.

Додаткові дослідження показали, що в останньому випадку швидкість цього зростання сильно залежить від дози попереднього опромінення (чим більша доза, тим інтенсивніше зростання). На рис. 2.6, г показано залежність дзеркального коефіцієнта відбиття R , розрахованого за даними еліпсометрії для моделі, наведеної на рис. 2.6, д: коефіцієнт відбиття попередньо необробленого зразка зі збільшенням флюенсу не змінюється, а для опромінених – монотонно зменшується. З аналізу рис. 2.6, а–г випливає, що поведінка опроміненої та необробленої поверхонь якісно різниться: параметри необробленої поверхні практично не змінюються зі зростанням флюенсу, тоді як на попередньо опроміненій поверхні формується плівка, щільність якої зменшується зі збільшенням флюенсу (рис. 2.6, в).

У рамках прийнятої моделі розгляд шорсткої поверхні проведено шляхом заміни реального шорсткого шару ефективним неоднорідним шаром. У такому наближенні зі збільшенням розміру шорсткості металевої поверхні коефіцієнт відбиття повинен знижуватися [238]. Цей результат спостерігається експериментально, що ще раз свідчить на користь адекватності запропонованої моделі.

На рис. 2.7 наведено порівняння коефіцієнта відбиття, отриманого з розрахунку за даними еліпсометрії та з прямих вимірювань залежно від флюенсу для зразка W-IG (3 зна) на довжині хвилі 633 нм. Оскільки товщина плівки дуже мала (< 10 нм, див. рис. 2.6, а), з точки зору еліпсометрії йдеться фактично про чисту поверхню, а модельна плівка – невелика поправка, яка не може пояснити

ту значну шорсткість, що спостерігається за допомогою мікроскопії та мікроінтерферометрії.

Ця особливість, а також той факт, що розрахована в моделі залежність коефіцієнта відбиття від флюєнсу значно відрізняється від експериментально отриманої за допомогою рефлектометрії при нормальному падінні (рис. 2.7), означає, що еліпсометрія «не бачить» ту шорсткість, яка добре помітна на мікрофотографіях і яка дає розсіяння та, відповідно, зниження коефіцієнта відбиття. Цей ефект нами раніше обговорювався і пов'язаний із принциповою різницею фізичних процесів, що лежать в основі цих двох методик [330, 331].

Цей результат означає, що на поверхні формуються шорсткі структури двох масштабів – мікро- та наношорсткість (див. рис. 2.6, д). Розвиток шорсткості мікронних розмірів не залежить від попереднього опромінення іонами вольфраму і визначається лише розпиленням; зокрема, вона пов'язана з різним коефіцієнтом розпилення зерен різної кристалографічної орієнтації. Наношорсткість, розмір якої значно менший за довжину хвилі видимого світла, може бути пов'язана з утворенням дефектів поблизу поверхні зразка при імітації впливу нейтронів (для self-damaged зразка).

Розмір мікрошорсткості значно перевищує довжину хвилі видимого світла, що призводить до істотного розсіювання випромінювання в цьому спектральному діапазоні і, відповідно, добре фіксується рефлектометриєю, але для еліпсометрії залишається невидимим. І навпаки, нанорозмірна шорсткість практично не розсіює світло видимого діапазону, але формує на поверхні тонкий порушений шар, який добре «бачить» еліпсометрія, а для рефлектометрії його внесок є неістотним.

Відомо, що вольфрам дуже стійкий до окислення. Для утворення на поверхні вольфраму оксидного шару нанорозмірної товщини потрібен нагрів понад 500 °С. Для окислення ж «розпушеного» наноструктурованого вольфраму нагрів не потрібен, окислення відбувається достатньо ефективно при нормальній

температурі [332]. Запропонована модель плівки може бути аналогом цього випадку.

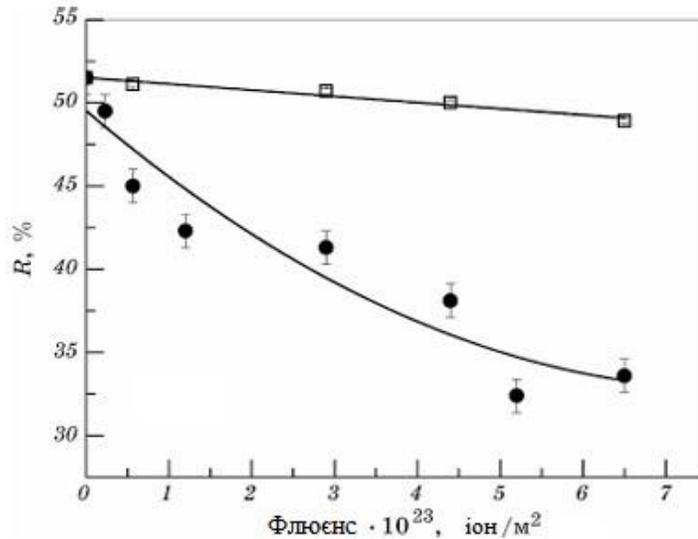


Рис. 2.7. Коефіцієнт відбиття, отриманий з розрахунку за даними еліпсометрії (□ – похибка в межах точки) та з прямих вимірювань (●) залежно від флюєнсу для зразка W-IG (3 зна) на довжині хвилі 633 нм

У зв'язку з тим, що оптичні характеристики зразків досліджували *ex-situ*, є підстави вважати, що певна плівка і є тим оксидним шаром, який утворюється на поверхні зразка після кожного розпилення. При цьому для попередньо необроблених зразків товщина цього шару за величиною виходить за межі чутливості використовуваної еліпсометричної методики і тому не впливає на результати вимірювань еліпсометричних параметрів.

У випадку ж попередньо опромінених зразків поверхня виявляється більш «розпушеною», і окислення відбувається інтенсивніше. В результаті формується більш товстий оксидний шар, який і «бачить» еліпсометрія. А оскільки клас шорсткості поверхні зменшується зі збільшенням флюєнсу, не дивно, що товщина пошкодженого шару зростає, а коефіцієнт відбиття падає. Таким чином, еліпсометрія «бачить» розподіл неоднорідностей як по товщині зразка, так і по площі його поверхні.

2.2.2. Рекристалізований ITER-grade вольфрам – W-гс.

2.2.2.1. Структура поверхні. На рис. 2.8, а–г наведено інтерференційні картини опроміненої іонами W^{+6} сторони зразка та необробленої після очищення і розпилення.

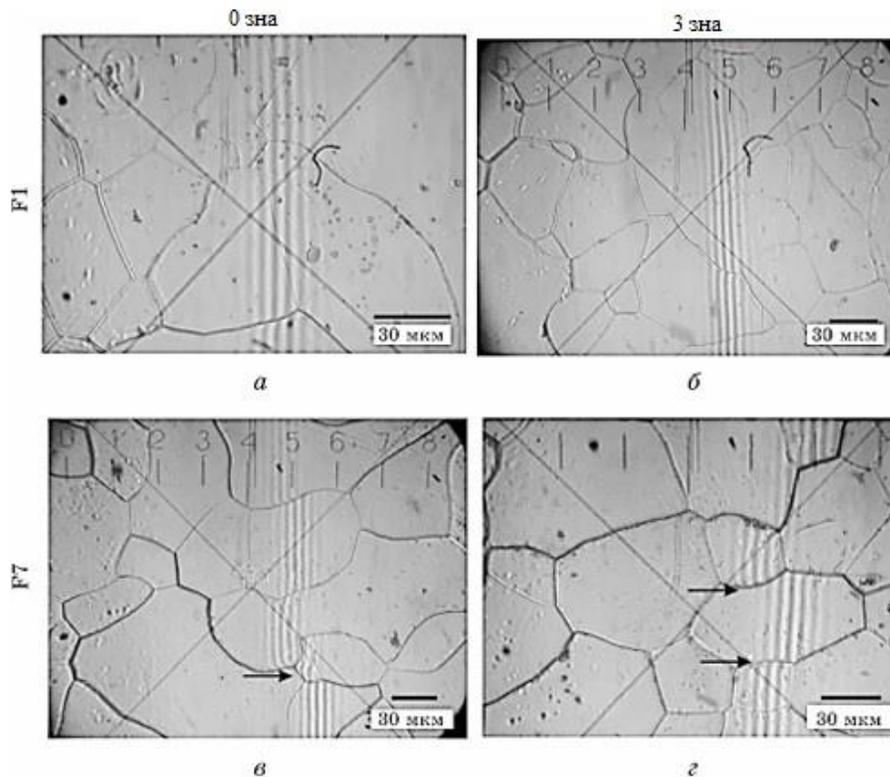


Рис. 2.8. Інтерференційні картини поверхні зразка рекристалізованого W-гс: необроблена сторона (0 зна) (а, в), опромінена сторона (3 зна) (б, г); після очищення та флюенсу іонів Ar – F1 (а і б), F7 (в і г). Стрілки вказують на зсуви інтерференційних смуг на межах зерен

Поверхня опромінених іонами W^{+6} (3 зна) та необроблених зразків (0 зна) абсолютно гладка: всередині кожного зерна інтерференційні смуги залишаються паралельними. Розмір зерен становить $\approx 10\text{--}100$ мкм. Можна помітити різкий зсув інтерференційних смуг на межах деяких зерен (позначено стрілками на рис. 2.8, в, г), що свідчить про розвиток східчастої структури поверхні й є типовим

для полікристалічних матеріалів, які зазнають тривалого розпилення [330, 331]. Зазначені зміни однакові для обох сторін зразка - необробленої (рис. 2.8, а, в) та попередньо опроміненої іонами вольфраму до дози 3 зна (рис. 2.8, б, г).

На рис. 2.9, а наведено ділянку поверхні розміром $0,64 \times 0,64 \text{ мм}^2$ зі шкалою висот, отриману за допомогою конфокальної лазерної сканувальної мікроскопії. За нульовий рівень прийнято зерна сірого кольору. Найбільший перепад висот між сусідніми зернами становить $\Delta h \approx 1,5 \text{ мкм}$.

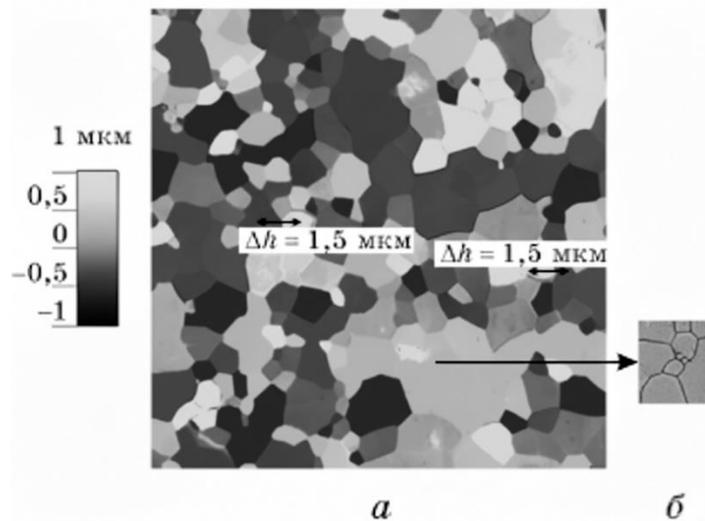


Рис. 2.9. Дані CLSM (а) для поверхні зразка, опроміненого дозою 3,0 зна, після впливу флюєнсу $F_7 = 6,45 \times 10^{23} \text{ іон/м}^2$ (розмір зображення: $0,64 \times 0,64 \text{ мм}^2$), наведено шкалу висот; SEM-знімок (б) ділянки поверхні, виділеної пунктиром на (а)

Однак, поряд із такими великими відмінностями за рівнем висоти між зернами, що мають значну різницю в орієнтації, існує багато дрібних східців висотою менше 100 нм (переважно до 20 нм) між сусідніми зернами з невеликою різницею орієнтацій, де переважають зерна різних відтінків із середини кольорової шкали.

На рис. 2.9, б наведено SEM-зображення ділянки поверхні, позначеної пунктиром на рис. 2.9, а, усередині якої переважає сірий колір. За даними CLSM

можна сказати, що це одне зерно, однак із SEM-зображення цієї ділянки видно, що це кілька суміжних зерен. Оскільки на CLSM-карті ці зерна мають однаковий колір, вони перебувають на однаковій висоті, і східців між ними немає. Таких зерен більшість.

2.2.2.2. Оптичні властивості. На рис. 2.10 наведено залежність коефіцієнта відбиття при нормальному падінні від флюєнсу для неопроміненої (0 зна) та опроміненої (3 сна) сторін зразка W-rc. Оскільки у всьому видимому спектрі ця залежність однакова, показано графік для $\lambda = 600$ нм. Очевидно, що зразки дзеркал W-rc, попередньо опромінені іонами W^{+6} до дози 3 зна (що є типовим для ITER), під час розпилення іонами Ar з енергією 600 eV поведуться аналогічно зразкам без попереднього опромінення. Це означає, що результат послідовного впливу нейтронів і атомів перезарядки (АП) на вольфрамові ПД зводиться фактично до дії лише АП. Розпилення шару товщиною $\approx 3,9$ мкм призвело до зміни коефіцієнта відбиття приблизно на 2% у всьому спектральному діапазоні, оскільки, незважаючи на процес розпилення, рельєф у межах окремих зерен не розвивається.

Згідно з даними еліпсометрії, на поверхні W-rc, попередньо опроміненого іонами W^{+6} з енергією 20 MeV, після розпилення іонами аргону не з'явився приповерхневий шар, який би суттєво змінив оптичні властивості ПД.

Проведемо порівняльний аналіз результатів дослідження впливу послідовної дії нейтронів та АП на зразки дзеркал двох типів вольфраму: W-IG і W-rc.

2.3. Порівняльний аналіз результатів дослідження послідовного впливу нейтронів і АП на зразки дзеркал W-rc і W-IG

Розпилення зразків дзеркал плазмою Ar проводилося у сім етапів. Для обох сторін загальна товщина розпиленого шару становила $\approx 3,9$ мкм. Втрата маси

лінійно залежить від флюенсу іонів Ar, але залежності ні від попереднього опромінення іонами W^{+6} , ні від типу вольфраму не виявлено.

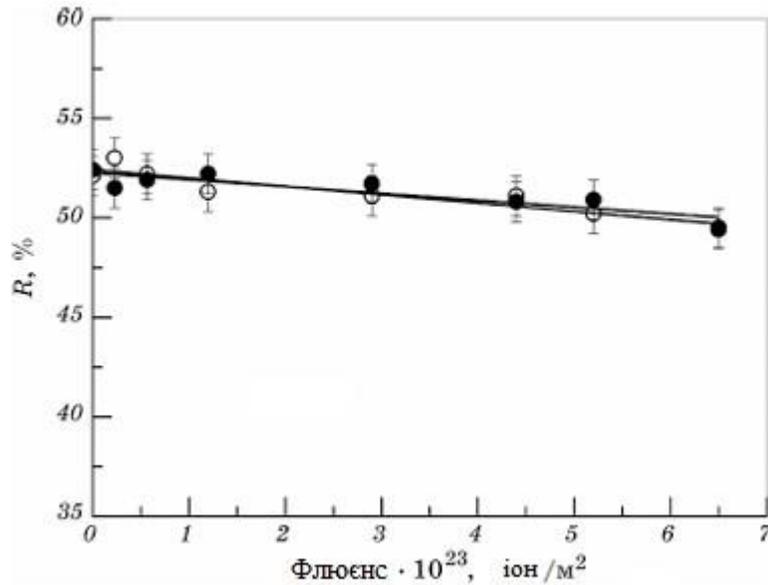


Рис. 2.10. Залежність коефіцієнта відбиття при нормальному падінні від флюенсу для неопроміненої (0 зна – \circ) та опроміненої (з сна – \bullet) сторін зразка W-гс на довжині хвилі 600 нм

У процесі розпилення на поверхні зразків дзеркал W спостерігався розвиток рельєфу двох різних типів. На поверхні W-IG — рельєф, що складається з двох видів шорсткості: мікомасштабної, пов'язаної з наявністю конгломератів (сукупностей близько орієнтованих зерен), і наномасштабної, присутньої всередині конгломератів. На поверхні W-гс - ступінчастий рельєф.

Оскільки W-гс виготовлений за технологією ITER-grade із подальшою рекристалізацією, можна зробити висновок, що процес рекристалізації стабілізує структуру W. Близько орієнтовані зерна всередині конгломерату об'єднуються в одне зерно і, як наслідок, зникає дрібномасштабна шорсткість, а переходи між зернами стають різкішими (рис. 2.11). Причиною появи рельєфу на поверхні обох типів вольфраму є різниця у швидкості розпилення для зерен із різною орієнтацією (рис. 2.12).

Швидкості розпилення різних областей W-IG, що складаються з близько орієнтованих зерен, відрізняються (рис. 2.12, а). Области, в яких переважають зерна з орієнтацією, близькою до $[110]$, що мають високий коефіцієнт розпилення (чорні), утворюють «долини», а області, де переважають зерна з орієнтацією, близькою до $[100]$, що мають нижчу швидкість розпилення (сірі), утворюють основну частину «хребтів», «піки» яких відповідають зернам з орієнтацією $[111]$ (білі), що мають найнижчий коефіцієнт розпилення. «Долини», «хребти» та «піки хребтів» чітко видно на рис. 2.12, а. Крупномасштабна шорсткість спостерігається при переході від одного конгломерату до іншого (від «долини» до «хребта»).

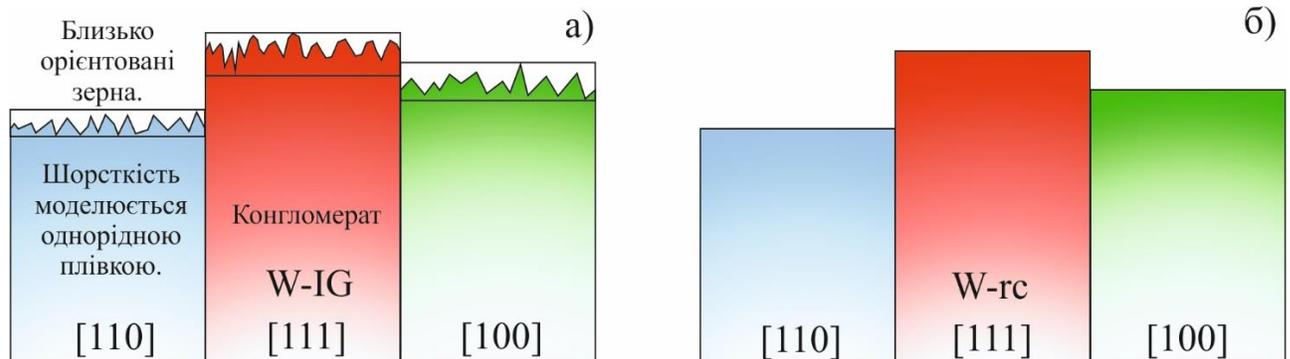


Рис. 2.11. Рельєф поверхні, пов'язаний з різними швидкостями розпилення різноорієнтованих зерен, для зразків W-IG (а) та W-rc (б)

Для W-rc права верхня частина на рис. 2.9, а (обведена чорним квадратом) була проаналізована більш детально із застосуванням EBSD (рис. 2.12, б). Зерно білого кольору, яке має орієнтацію $[111]$, височіє над усіма сусідніми зернами на Δh в межах 0,4-1,3 мкм. Орієнтації ще двох сусідніх зерен вказані на рис. 2.12, б (допустиме відхилення $\sim 9^\circ$ від напрямку): зерна, забарвлені в різні відтінки сірого кольору, мають орієнтацію $[100]$, чорні – $[110]$. Якісне порівняння експериментально виявлених у цій роботі швидкостей розпилення для різноорієнтованих зерен обох типів вольфраму представлено в таблиці 2.2.

Таким чином, виявлено важливу відмінність у швидкості розпилення різноорієнтованих зерен обох типів вольфраму, який належить до металів з ОЦК-граткою. Зерно з орієнтацією [111] є найбільш стійким до розпилення, а зерно з орієнтацією [110], яке має найбільш щільне пакування [332], має найбільший коефіцієнт розпилення. Як впливає з результатів інтерферометрії, CLSM та EBSD щодо вимірювання різниці рівнів висот між сусідніми зернами, різниця коефіцієнта розпилення у [111] та [110] сягає десятків відсотків.

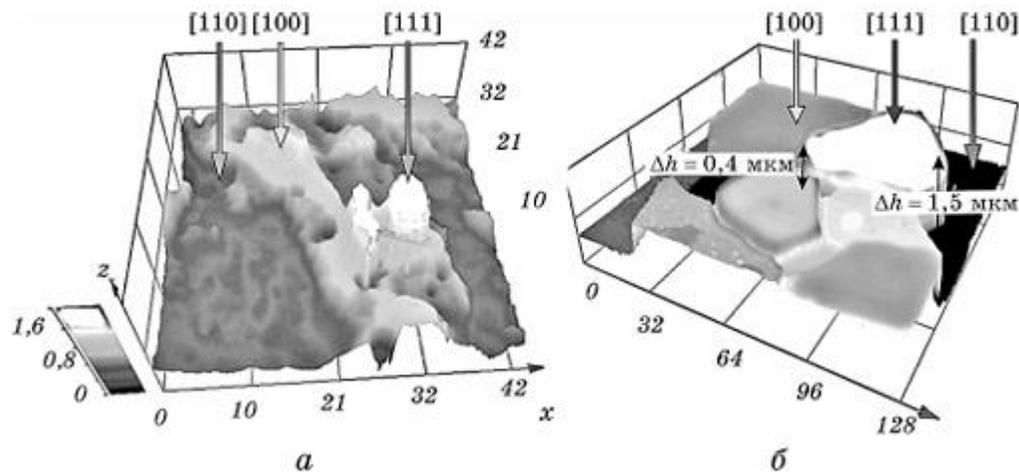


Рис. 2.12. 3D-результати вимірювань CLSM та EBSD після останнього розпилення (F7) для фрагмента ($10 \times 10 \text{ мкм}^2$) поверхні W-IG (а) та фрагмента ($129 \times 129 \text{ мкм}^2$) поверхні W-rc (3 зна) (б). Вказано орієнтацію деяких зерен (дані EBSD). Вказано перепад висот Δh між сусідніми зернами (вставка – шкала висот)

Поява ступінчастої структури поверхні W-rc при розпиленні пов'язана з відмінністю швидкостей розпилення для різноорієнтованих зерен. На рис. 2.13 представлена схема, що пояснює цей ефект: поява рельєфу в процесі розпилення (рис. 2.13, а) та рельєф поверхні W-rc після розпилення з урахуванням орієнтації зерен (рис. 2.13, б).

Таблиця 2.2.

Порівняння швидкості розпилення для різноорієнтованих зерен W: справжня робота (експеримент) та розраховані значення відносної поверхневої енергії $\epsilon_{hkl}/\epsilon_{110}$.

| Орієнтація | Швидкість розпилення | $\epsilon_{hkl}/\epsilon_{110}$ |
|------------|----------------------|---------------------------------|
| [111] | Низька | 1,025 |
| [100] | Середня | 1,022 |
| [110] | висока | 1 |

Швидкість розпилення, що визначається як відношення числа вибитих атомів до числа іонів, що падають на мішень, є найбільш важливим параметром, який характеризує процес іонного розпилення. Коефіцієнти розпилення для монокристалів, особливо при високих енергіях іонів, сильно залежать від орієнтації кристала відносно пучка іонів. Іони проникають у ґратку мішені найглибше тоді, коли напрямок пучка відповідає меншій щільності проекції вузлів кристалічної ґратки на площину, перпендикулярну даному напрямку. Внаслідок збільшення глибини проникнення іонів ефективність їх захоплення ґраткою зростає, а коефіцієнт розпилення – зменшується.

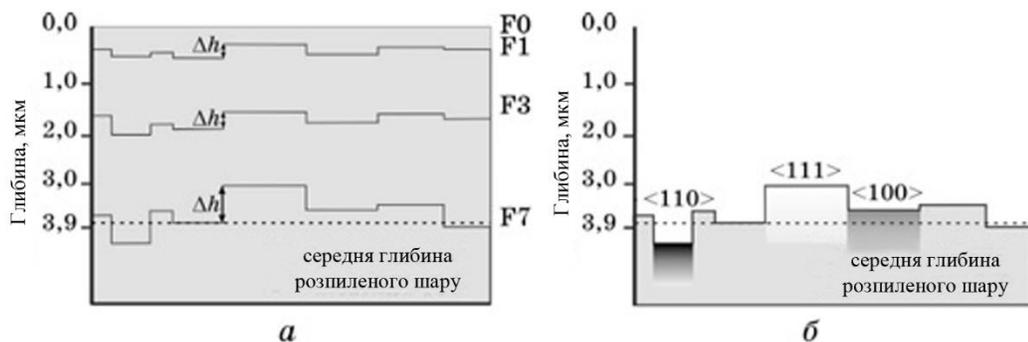


Рис. 2.13. Схематичний профіль поверхні, що пояснює появу рельєфу в процесі розпилення; зі збільшенням флюенсу зростає перепад висот Δh між сусідніми зернами (а); розподіл зерен із різною орієнтацією по висоті після розпилення (б)

Вольфрам має об'ємно-центровану кубічну ґратку (ОЦК) (не є структурою з найщільнішим пакуванням), має відносну щільність пакування 0,68 та координаційне число $Z = 8$ [331]. Щільність заселення вузлами q для площини (100):

$$q_{(100)} = \frac{y}{S} = \frac{4 \times 1/4}{a^2} = \frac{1}{a^2}, \quad (2.2)$$

де y – число вузлів, що припадають на площу S у даній площині, a – період ґратки.

Аналогічно:

$$q_{(110)} = \frac{4 \times 1/4 + 1}{a^2 \sqrt{2}} = \frac{\sqrt{2}}{a^2}, \quad q_{(111)} = \frac{3 \times 1/6}{a^2 \sqrt{3}/2} = \frac{1}{a^2 \sqrt{3}}. \quad (2.3)$$

Звідси випливає, що $q_{(110)} > q_{(100)} > q_{(111)}$, тобто найбільш щільно в ОЦК-ґратці вузли розташовані у площинах $\{110\}$.

Таким чином, проведені оцінки дозволили зробити висновок про природу відмінності у швидкостях розпилення базових площин вольфраму.

Оскільки на поверхні W-IG та W-гс у процесі розпилення з'явився рельєф різного роду, завданням дослідження було визначити його вплив на оптичні характеристики дзеркал.

На рис. 2.14 наведено коефіцієнт відбиття $R(\lambda)$ для W-IG та W-гс зразків дзеркал, попередньо опромінених іонами вольфраму дозою 3 зна, залежно від флюенсу на довжині хвилі 600 нм. При нормальному падінні світла R практично не змінюється для зразка дзеркала W-гс, хоча для зразка W-IG спостерігається погіршення коефіцієнта відбиття в процесі послідовного розпилення (збільшення товщини розпиленого шару). Така поведінка W-IG пов'язана з розвитком шорсткості на поверхні зразка.

Спектральна залежність еліпсометричного параметра Δ для неопроміненої сторони зразка W-IG (3 зна) практично незмінна, а для опроміненої сторони спостерігається його зменшення зі збільшенням флюенсу іонів [313]. Для даного типу дзеркал за такою поведінкою можна сказати, чи був зразок попередньо

опромінений, чи ні. Оскільки не було відзначено змін еліпсометричних параметрів зразків W-гс, можна зробити висновок, що процедури розпилення не впливають на поведінку кутової залежності для такого роду дзеркал.

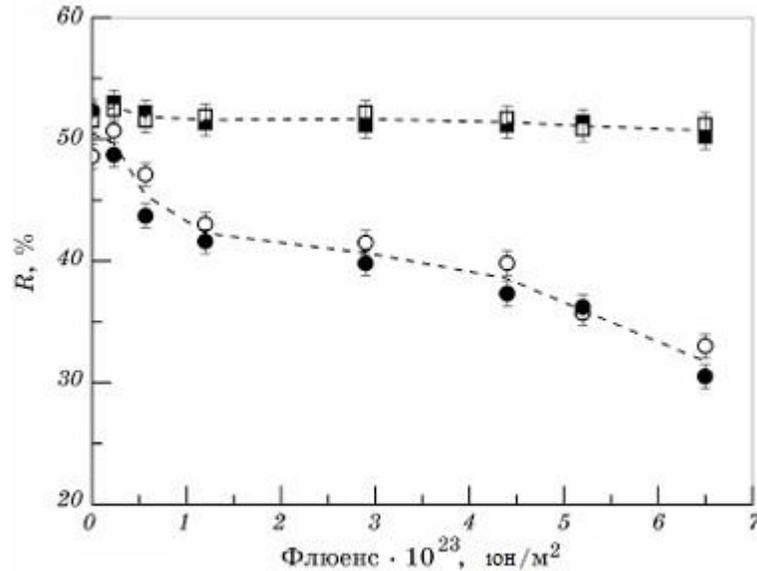


Рис. 2.14. Залежність коефіцієнта відбиття при довжині хвилі $\lambda = 600$ нм від флюєнсу для W-IG та W-гс дзеркал, опромінених 3 зна (зафарбовані точки) та неопромінених (порожні точки) сторін

Нормальний коефіцієнт відбиття дзеркал W-гс зазнав змін лише в межах 2% у всьому спектральному діапазоні після розпилення шару товщиною $\cong 4$ мкм. Згідно з еліпсометричними даними, опромінення поверхні зразків іонами вольфраму з енергією 20 МэВ також не змінює їхні оптичні властивості.

Для зразків W-IG, на відміну від W-гс, після того, як був розпилений верхній шар товщиною $\cong 4$ мкм, було відзначено деградацію оптичних характеристик на $\cong 20\%$. Шорсткість поверхні цих зразків стала з'являтися вже після першої процедури розпилення. В ході дослідження були помічені деякі відмінності в поведінці еліпсометричного параметра Δ під час розпилення для опромінених і неопромінених сторін зразка.

Висновки розділу 2

1. Експериментально вивчено модифікацію структури поверхні та оптичних властивостей двох типів вольфраму (W-IG та W-rc) при впливі факторів, що імітують умови роботи в ITER: послідовна дія нейтронів та атомів перезарядки (розпилення). Вперше доведено, що рекристалізація W-IG призводить до стабілізації структури його поверхні і, як наслідок, оптичних характеристик.

2. Проведені комплексні дослідження радіаційних перетворень поверхні дозволили з'ясувати фізичні механізми її ерозії під впливом факторів ITER і побудувати моделі шорсткої поверхні. Вперше обґрунтовано модель існування двох типів шорсткості на поверхні W-IG та її модифікація при рекристалізації.

3. Проведено CLSM- та EBSD-аналіз розпилених поверхонь дзеркал W для визначення висот та атестації орієнтації зерен, що дозволило вперше виявити, що незалежно від типу вольфраму, зерно з орієнтацією [111] має найменшу швидкість розпилення, а з орієнтацією [110] – найвищу. Запропоновано трактування виявленої відмінності в рамках відомих уявлень про різницю у щільностях пакування відповідних площин.

4. Очевидно, що рекристалізований W-IG може розглядатися як кращий матеріал для ПЗ, оскільки його оптичні характеристики стабільні до модифікації поверхні при впливі факторів ITER. Встановлену однозначно відмінність у швидкостях розпилення для базових площин W можна використовувати як якісний метод визначення їхніх кристалографічних орієнтацій у полікристалічному W. Показано, що нейтронне опромінення, принаймні при тому ступені дефектоутворення, який матиме місце в ITER, не буде вносити помітний додатковий внесок у процеси на поверхні W-rc, що реалізуються під дією атомів перезарядки. Спільний вплив нейтронів та АП на структуру та

оптичні властивості зводиться до дії лише АП. Показано, що рекристалізація W-IG призводить до стабілізації структури.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ РІЗНИХ СТУПЕНІВ ДЕФОРМАЦІЇ КГЕ, КОМБІНАЦІЇ РККП І КГЕ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВУ CuCrZr

В даному розділі представлено дослідження структури та властивостей, у тому числі стійкості до розпорошення атомами дейтерія, сплаву CuCrZr, підданого обробці за схемою SAcwA. У якості додаткової холодної деформації використовувались квазігідроекструзія (КГЕ) при азотній температурі, та рівноканальне кутове пресування (РККП) при кімнатній температурі. Після РККП та старіння було проведене КГЕ при кімнатній температурі та температурі рідкого азота. Проведено комплексні дослідження структури та властивостей сплаву в залежності від процедури обробки. Запропоновано фізичні механізми кінетики розпаду пересиченого твердого розчину, у тому числі при низьких температурах. Показано, що запропоновані методи обробки дозволяють отримати матеріали з комплексом високих фізики-механічних властивостей. Основні результати розділу опубліковано в [333-345].

3.1. Вплив низькотемпературної квазігідроекструзії на структуру та фізичні властивості сплаву CuCrZr

Підрозділ 3.1 присвячено вивченню впливу ступеня деформації КГЕ при 77 К на властивості сплаву CuCrZr, а також з'ясуванню природи змін структури та властивостей. Далі розглянуто досліджувані зразки та методи їх дослідження.

3.1.1. Зразки та експериментальні методи. У роботі досліджувався комерційний сплав CuCrZr, що містить 0,8 % (мас.) Cr, 0,05 % (мас.) Zr, 0,1 % (мас.) інших домішок, решта - Cu. Матеріал пройшов стандартну промислову обробку, як описано вище.

Вихідною заготовкою був циліндричний пруток діаметром 25 мм, з якого були вирізані циліндричні зразки діаметром 10 мм і довжиною 25 мм. Для отримання пересиченого твердого розчину легуючих домішок у мідній матриці ці заготовки були відпалені при температурі 1000 °С протягом 1 години в сольовій ванні з подальшим гартуванням у воду. На рис. 3.1 надано мікроструктуру матеріалу в стані поставки та після описаної термічної обробки.

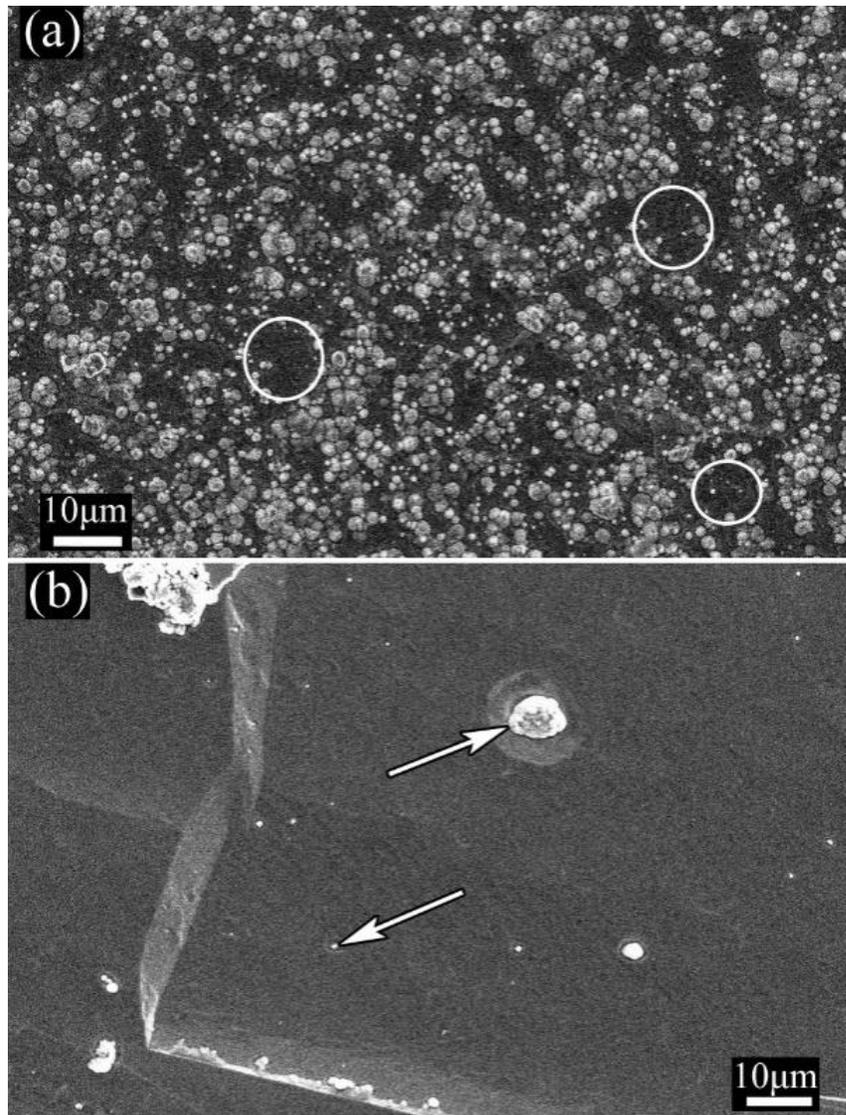


Рис. 3.1. Мікроструктура сплаву в початковому стані (а) та після термічної обробки (б). Кружками виділено ділянки матриці, вільні від включень вторинних фаз. Вторинні фази позначено стрілками

На рис. 3.1(а) видно, що в початковому зразку мідна матриця майже однорідно заповнена сферичними включеннями вторинних фаз різного розміру (у середньому близько 1 мкм). Однак наявні й ділянки матриці, вільні від включень (показані на рис. 3.1(а) кружками).

У результаті високотемпературного відпалу та гартування легуючі домішки практично повністю розчинилися в матриці, а сама матриця набула крупнозернистої мікроструктури (50–100 мкм і більше) (рис. 3.1(б)). Спостерігається незначна кількість крупних (приблизно 10 мкм) і дрібних (до 1 мкм) включень вторинних фаз (показані стрілками на рисунку).

Після термічної обробки зразки піддавалися КГЕ при температурі 77 К із такими інженерними ступенями деформації ε_e : 25%, 32%, 40%, 48%, 60% і 74%, що відповідає таким значенням істинної деформації ε_t : 0,29; 0,39; 0,51; 0,65; 0,92; 1,35. Інженерна деформація та істинна деформація розраховувалися таким чином:

$$\varepsilon_e = (S_0 - S)/S_0 \cdot 100\%, \quad (3.1)$$

$$\varepsilon_t = \ln(l/L), \quad (3.2)$$

де S_0 і S — площі перерізу заготовки та екструдата відповідно, L і l - довжини заготовки та екструдата.

Процес проведення КГЕ зразків детально описаний у розділі 1 (рис. 1.7) [336, 344, 345]. Оскільки КГЕ чинить спрямований вплив на зразок, отримана структура має виражену анізотропію [334, 343]. Тому в даній роботі структура та властивості сплаву вивчалися у двох ортогональних перерізах: 1) перпендикулярному (поперечний переріз) та 2) паралельному (подовжній переріз) до напрямку КГЕ.

На рис. 3.2 наведено схему нарізки зразків з екструдата. Поперечні зразки представляли собою диски діаметром 5–8,5 мм, а подовжні — прямокутні

пластини розміром 20×5 мм. Товщина всіх зразків становила приблизно 1 мм. Далі зразки подовжнього та поперечного перерізів позначені як Lxx та Txx відповідно, де xx - величина номінальних деформацій.

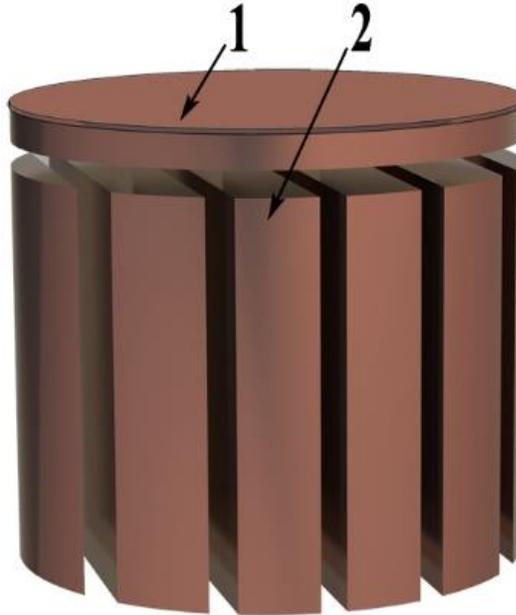


Рис. 3.2. Схема вирізки зразків з екструдата: поперечний розріз зразка (1), подовжній розріз (2)

Після КГЕ зразки піддавалися термічному старінню при 450°C протягом 1 години.

Кристалографічні структурні параметри аналізувалися за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4 із фокусуванням Бреґга-Брентано та Мо-анодом [346]. Мікроструктура вивчалася за допомогою оптичної мікроскопії (МП-4) та скануючої електронної мікроскопії (JSM-6390LV). Мікроструктура проявлялася шляхом травлення поверхні іонами аргону ($\langle U \rangle = -600$ В, $j = 20$ мА/см², 10 хв) з використанням установки ДСМ-2 [2].

Міцнісні характеристики вимірювалися за стандартною методикою [347] із використанням розривної машини Р-20 зі швидкістю переміщення траверси 1 мм/с. Мікротвердість за Віккерсом визначалася за допомогою мікротвердоміра

ПМТ-3 (прикладене навантаження 1 Н, час витримки під навантаженням 5 с). Для вимірювання електропровідності використовувався мікроомметр МПК-256.

3.1.2. Експериментальні результати. У цьому підрозділі представлені результати експериментальних досліджень зразків сплаву CuCrZr.

3.1.2.1. Структурні дослідження. На рис. 3.3 наведено СЕМ-зображення подовжніх і поперечних перерізів зразків після КГЕ з інженерними деформаціями 32%, 40%, 48%, 60% і 74% (25% не показані). Цей набір зображень ілюструє зміни мікроструктури зростанням ступеня деформації.

На рис. 3.3 видно, що мікроструктура, зокрема концентрація включень вторинних фаз, досліджуваного сплаву сильно залежить від ступеня деформації при КГЕ. При збільшенні ступеня деформації від 32% до 40% візуально зростає кількість виділень, переважно сферичних, для обох перерізів.

У перерізі T32 спостерігається двійниковання кристалічної решітки (виділено кружком, а межа двійниковання позначена стрілкою). У перерізі L40 спостерігаються витягнуті вздовж напрямку деформації ланцюжки сферичних включень вторинних фаз.

Після 48% кількість включень вторинних фаз зменшується, при цьому як у подовжніх, так і в поперечних перерізах з'являються волокнисті утворення (обведені кружками у перерізах L48, T48, L60, T60 та позначені стрілками у перерізах L74). Далі, зі збільшенням ϵ_e , зростає концентрація як волокнистих структур, так і сферичних включень вторинних фаз.

Слід звернути увагу, що у подовжніх перерізах волокна витягнуті вздовж напрямку деформації, а у поперечних — орієнтація волокон хаотична. У перерізі T74 спостерігається велика кількість включень вторинних фаз різного розміру, проте є ділянки без крупних включень (позначено кружками), і в цьому випадку волокна не спостерігаються.

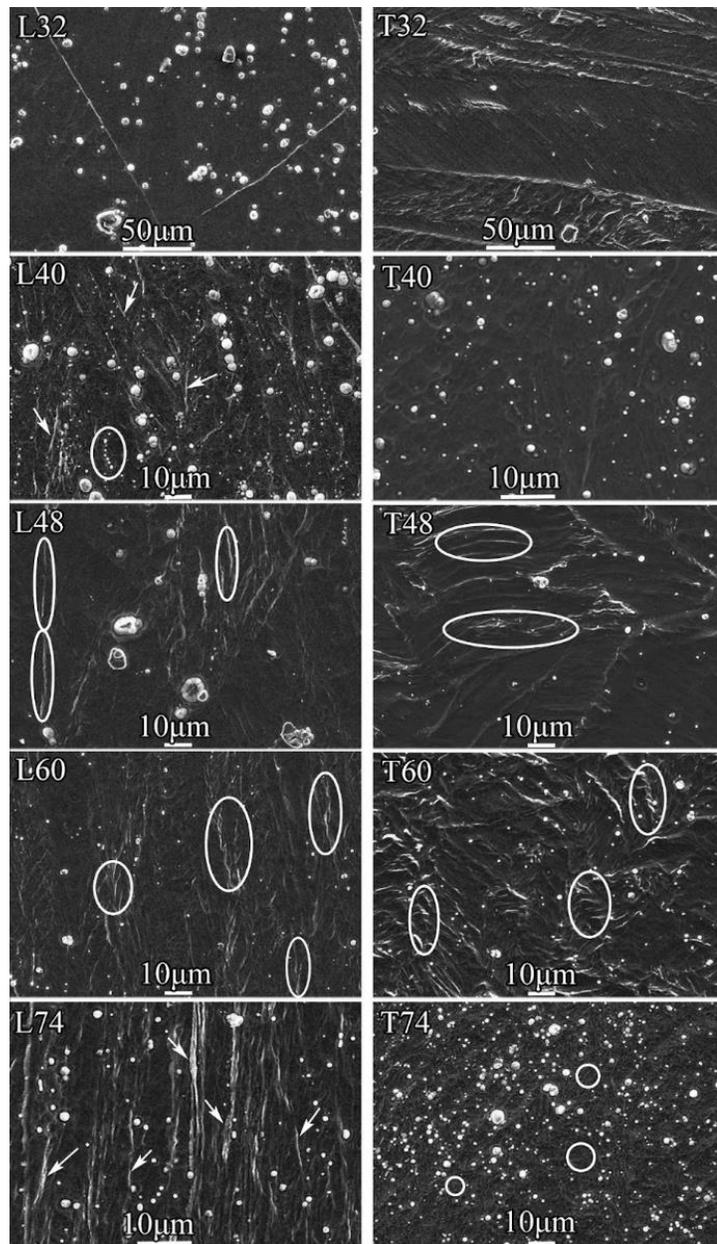


Рис. 3.3. РЕМ-зображення подовжніх і поперечних перерізів зразків після КГЕ з інженерними деформаціями 32%, 40%, 48%, 60% і 74%

Для кількісної оцінки впливу ступеня деформації на кількість включень вторинних фаз використовувалася їхня відносна густина, що розраховувалася як відношення площі яскравих контрастних ділянок на СЕМ-зображенні до загальної площі зображення. Щільність включень вторинних фаз у зразку, який пройшов відпал та гартування (до КГЕ), приймалася за 1. Для розрахунків використовувалося 20 знімків з різним збільшенням для кожного зразка. Обробка

та аналіз зображень проводилась за допомогою нейромережевої моделі YOLOv8. Отримані напрацювання також використовувались для ідентифікації стовбурових клітин в теми №0126U001451, «Розробка інтелектуального програмного забезпечення автоматизованого аналізу біовластивостей стовбурових клітин, спрямованих на лікування хронічних ран». Результати розрахунків представлені на рис. 3.4.

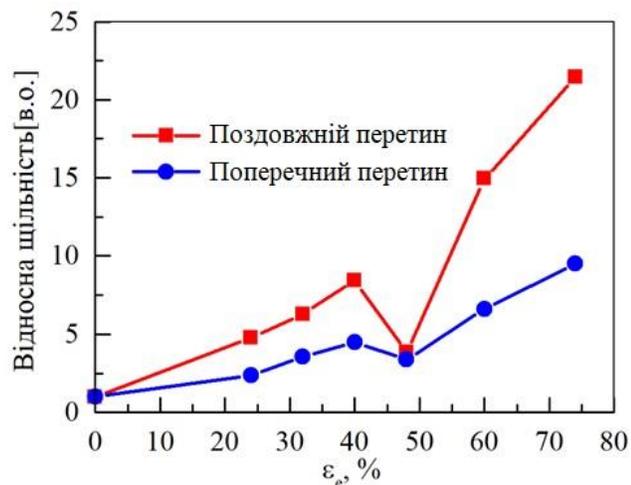


Рис. 3.4. Залежність відносної щільності включень вторинних фаз у поздовжніх і поперечних перерізах від ступеня деформації

Параметри кристалічної структури та текстури зразків визначалися за допомогою рентгеноструктурного аналізу. На рис. 3.5 наведено рентгенограми поперечних перерізів зразків із різним ступенем деформації. На дифрактограмах присутні лише піки, характерні для міді (ГЦК-решітка).

Для аналізу залежності текстури від ступеня деформації були розраховані полюсні густини p_{hkl} , де h , k та l — індекси Міллера кристалографічних площин. Деталі розрахунків можна знайти у [39], результати наведено на рис. 3.6.

Параметр ґратки мідної матриці зразків розраховувався за даними рентгеноструктурного аналізу з використанням екстраполяційної функції

Нельсона–Райлі для кубічної сингонії (деталі розрахунку наведено у [14]). Залежність параметра ґратки від ступеня деформації представлено на рис. 3.7.

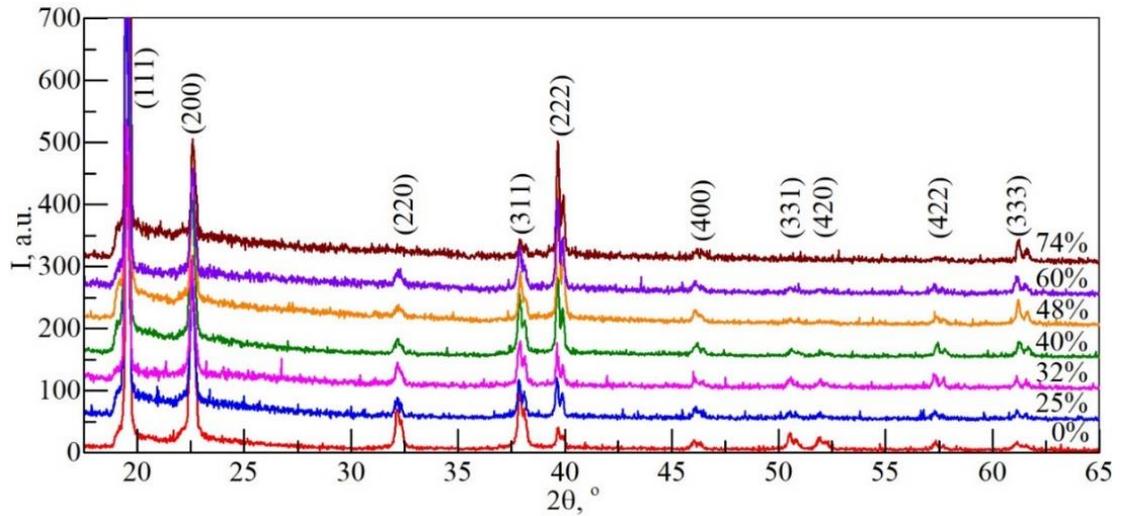


Рис. 3.5. Дифрактограми поперечних перерізів зразків із різним ступенем деформації

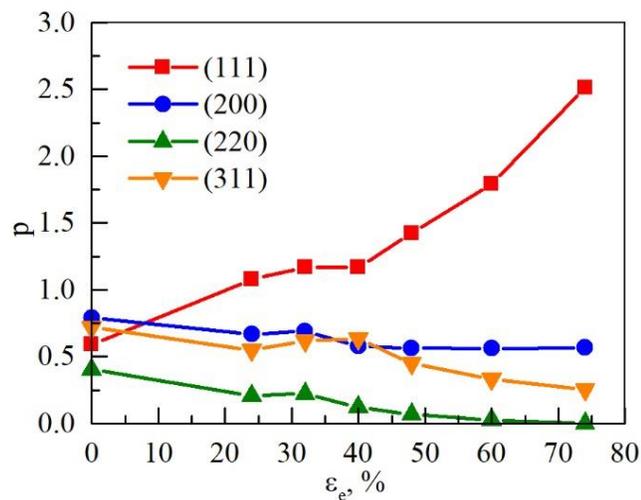


Рис. 3.6. Полосні густини ρ площин (hkl) для зразків CuCrZr із різним ступенем деформації

Зразок відразу після високотемпературного відпалу та гартування ($\epsilon_e = 0$) має найбільший параметр ґратки (рис. 3.7). Зі збільшенням ступеня деформації

параметр ґратки монотонно зменшується (рис. 3.7, ділянка 1) і при деформаціях близько 40% практично досягає параметра чистої відпаленої міді.

Однак подальше збільшення деформації призводить до різкого стрибка параметра ґратки, після чого його монотонне зменшення продовжується (рис. 3.7, ділянка 2). До 74% ступеня деформації параметр ґратки матриці знову знижується до рівня чистої відпаленої міді. Причини такої поведінки параметра ґратки матриці обговорюються нижче.

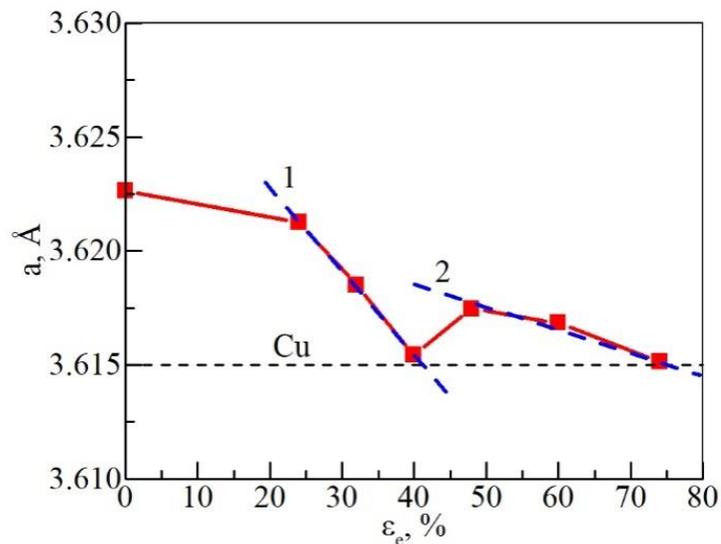


Рис. 3.7. Залежність параметра ґратки мідної матриці від ступеня деформації. Горизонтальна штрихова лінія позначає параметр ґратки чистої відпаленої міді

[348]

3.1.2.2. Механічні та електричні властивості. Окрім структурних досліджень, також проводилися дослідження механічних властивостей та електропровідності. На рис. 3.8 наведено результати вимірювань межі міцності (σ_b) та межі плинності ($\sigma_{0,2}$) після КГЕ та після старіння.

Як межа міцності σ_b , так і межа плинності $\sigma_{0,2}$ зростають зі збільшенням ступеня деформації (рис. 3.8). Відповідні залежності до та після старіння якісно подібні. При малих ($\epsilon_e = 0\text{--}40\%$) та великих ($\epsilon_e = 50\text{--}74\%$) деформаціях усі залежності зростають практично лінійно з однаковою швидкістю. Між цими

діапазонами ($\varepsilon_e = 40\text{--}50\%$) усі параметри, крім $\sigma_{0,2}(\varepsilon_e)$ до старіння, залишаються практично сталими. Водночас $\sigma_{0,2}(\varepsilon_e)$ до старіння має провал приблизно 100 МПа у цьому діапазоні.

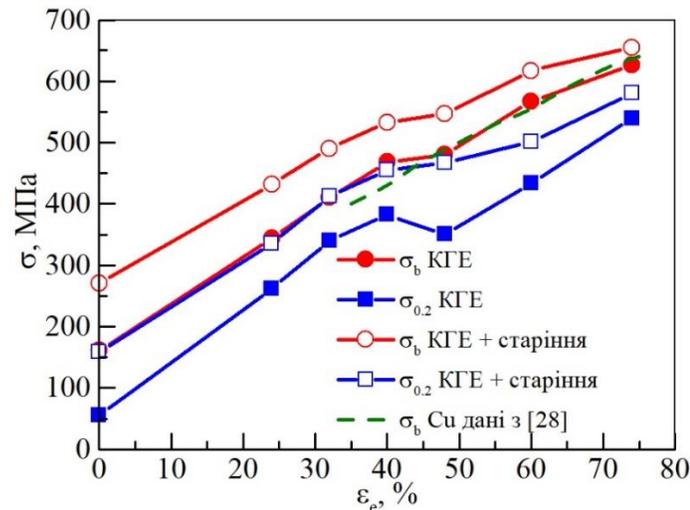


Рис. 3.8. Залежність межі міцності та плинності від ступеня деформації сплаву CuCrZr та чистої міді [160]

На рис. 3.8 також показано залежність межі міцності σ_b від ступеня деформації чистої міді після КГЕ [160]. Видно, що до «провалу» σ_b незастарілого CuCrZr перевищує σ_b Cu. Після «провалу» σ_b Cu практично збігається з σ_b незастарілого CuCrZr. Після старіння σ_b CuCrZr стає вище σ_b Cu.

На рис. 3.9 наведено залежності мікротвердості в ортогональних перерізах від ступеня деформації до та після старіння. Видно, що КГЕ призводить до анізотропії мікротвердості. До старіння мікротвердість у поперечному перерізі ($H_{\mu^{\perp}}(\varepsilon)$) загалом монотонно зростає від 900 МПа до 1350 МПа зі збільшенням ступеня деформації. Проте у діапазоні деформацій 40–50% спостерігається різке падіння $H_{\mu^{\perp}}(\varepsilon)$ приблизно на 10%. Після цього монотонне зростання $H_{\mu^{\perp}}(\varepsilon)$ продовжується.

Мікротвердість у подовжньому перерізі ($H_{\mu^{\parallel}}(\varepsilon_e)$) практично постійна при $\varepsilon_e \leq 50\%$, що якісно відрізняється від поведінки $H_{\mu^{\perp}}(\varepsilon_e)$. Далі, починаючи з

$\varepsilon_e = 50\%$, $H_{\mu}^{\parallel}(\varepsilon_e)$ монотонно зростає з тією ж швидкістю, що й $H_{\mu}^{\perp}(\varepsilon_e)$. У діапазоні $\varepsilon_e = 40\text{--}50\%$ спостерігається «стрибок» $H_{\mu}^{\parallel}(\varepsilon_e)$ близько 100 МПа. При $\varepsilon_e > 50\%$ залежності $H_{\mu}^{\parallel}(\varepsilon_e)$ та $H_{\mu}^{\perp}(\varepsilon_e)$ поводяться якісно однаково.

Таким чином, обидві залежності $H_{\mu}^{\parallel}(\varepsilon_e)$ і $H_{\mu}^{\perp}(\varepsilon_e)$ мають особливість у діапазоні $\varepsilon_e = 40\text{--}50\%$, але з протилежним знаком. Загалом мікротвердість у подовжньому перерізі вища, ніж у поперечному, у всьому діапазоні деформацій, за винятком околиці $\varepsilon_e = 40\%$.

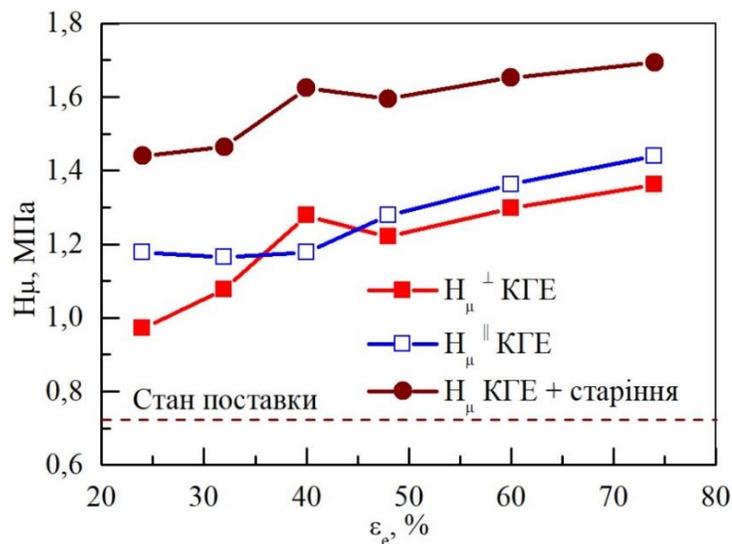


Рис. 3.9. Залежність мікротвердості зразків у подовжньому (H_{μ}^{\parallel}) та поперечному (H_{μ}^{\perp}) перерізах від ступеня деформації. Штриховою лінією позначено мікротвердість матеріалу у стані поставки

Після старіння при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 1 години мікротвердість $H_{\mu}(\varepsilon_e)$ стає ізотропною ($H_{\mu}^{\parallel}(\varepsilon_e)$ і $H_{\mu}^{\perp}(\varepsilon_e)$ збігаються з точністю до похибки експерименту) і збільшилася в середньому на 400 МПа (на 25–30 %) у всьому діапазоні ε_e порівняно зі станом після КГЕ. Максимальне значення 1700 МПа $H_{\mu}(\varepsilon_e)$ досягає при $\varepsilon_e = 74\%$, що значно вище, ніж у матеріалу в стані поставки. Варто відзначити, що поведінка $H_{\mu}(\varepsilon_e)$ збігається з поведінкою $H_{\mu}^{\perp}(\varepsilon_e)$, зокрема, спостерігається різкий «спад» мікротвердості у інтервалі $\varepsilon_e = 40\text{--}50\%$.

Залежність електропровідності від ступеня деформації (рис. 3.10) також можна поділити на два діапазони по ϵ_e (20–40 % та 48–75 %). До старіння (рис. 3.10, червона лінія) у першому діапазоні ($\epsilon_e = 20\text{--}40\%$) провідність лінійно зменшується, а у другому ($\epsilon_e = 48\text{--}75\%$) залишається практично постійною. У проміжку між цими інтервалами ($\epsilon_e = 40\text{--}48\%$) спостерігається стрибок провідності на 1,2 % IACS. Загальне зниження провідності до старіння у всьому діапазоні ϵ_e становить близько 6 % IACS.

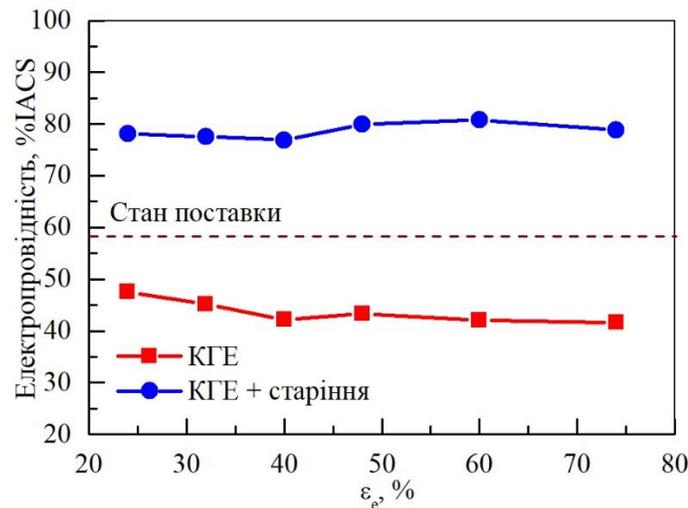


Рис. 3.10. Залежність електропровідності (%IACS) у поздовжньому перерізі від ступеня деформації до та після старіння

Після старіння (рис. 3.10, синя лінія) залежність якісно подібна: у діапазоні $\epsilon_e = 20\text{--}40\%$ провідність дещо лінійно зменшується і залишається практично сталою у діапазоні $\epsilon_e = 48\text{--}75\%$. Між цими діапазонами спостерігається «стрибок» близько 3,1 % IACS. При цьому завдяки старінню електропровідність збільшилася в середньому на 40 % IACS до 77–81 % IACS у всьому діапазоні деформацій.

Варто відмітити, що електропровідність повністю оброблених зразків у середньому збільшилася приблизно на 20 %IACS порівняно зі станом поставки. Загалом зміна електропровідності після старіння не перевищує 4 %IACS у всьому діапазоні ступенів деформації.

3.1.3. Обговорення результатів дослідження впливу ступеня деформації низькотемпературного КГЕ на структуру та властивості сплаву CuCrZr. Згідно з отриманими експериментальними даними, КГЕ при температурі рідкого азоту істотно впливає на структуру та фізичні властивості досліджуваного матеріалу.

Усі досліджувані структурні параметри та фізичні властивості якісно схожим чином залежать від ступеня деформації (див. рис. 3.3–3.10). Зокрема, у діапазонах $\epsilon_e = 24\text{--}40\%$ (діапазон I) та $\epsilon_e = 48\text{--}74\%$ (діапазон II) всі залежності демонструють монотонне зростання або падіння. Між цими діапазонами ($\epsilon_e = 40\text{--}48\%$) спостерігається різка зміна всіх досліджених характеристик.

Зміна властивостей у діапазоні I пов'язана зі зростанням дефектності матриці та динамічним старінням сплаву (збільшенням кількості виділень). Це підтверджується як механічними характеристиками (зростання параметрів H_u , $\sigma_{0,2}$, σ_b), так і структурними дослідженнями (збільшення щільності вторинних фаз на рис. 3.4 і відповідне зменшення параметра ґратки матриці, рис. 3.7).

«Стрибок» і подальше уповільнення процесу динамічного старіння обумовлені лавиноподібним зростанням дефектів матриці (ймовірно, дислокацій) при ступенях деформації, близьких до 50 %, що уповільнює розпад пересиченого твердого розчину під час динамічного старіння. Цей ефект характерний для низькотемпературних деформацій і пов'язаний з лавиноподібним утворенням скупчень дислокацій при певних ступенях деформації, що залежать від матеріалу та температури [349]. З довідкових даних також відомо, що леговані матеріали з переважною орієнтацією зерен [111] (для ГЦК-ґраток) уздовж напрямку деформації (полюсна густина яких значно зростає при КГЕ) більш схильні до стрибкоподібної деформації [349]. Раніше цей ефект спостерігався при температурах значно нижчих за температуру рідкого азоту.

Відомо також, що КГЕ чистої міді при температурі 77 К зі ступенем деформації понад 50 % призводить до формування в матеріалі регулярної

дефектної пластинчастої структури [160]. Високий ступінь впорядкованості у розподілі дефектів забезпечує відносний мінімум пружної енергії кристала. Така структура матеріалу слугує структурною причиною термічної та механічної стабільності, а також уповільнює процес динамічного старіння.

У діапазоні II реалізуються ті ж процеси (зростання дефектності матриці та динамічне старіння), що й у діапазоні I, але з меншою інтенсивністю. Це свідчить про досягнення ступеня деформації, достатнього для подолання атомами розчиненої фази потенційного бар'єру, створюваного іншими дефектами матриці. Це підтверджується зменшенням параметра ґратки у розглянутій області (рис. 3.7) і збільшенням густини включень вторинних фаз (рис. 3.4). Відповідно, спостерігається зростання мікротвердості (H_{μ}) в обох перерізах (подовжньому та поперечному), хоча і менш інтенсивне, ніж у діапазоні I. Зменшення швидкості зростання $H_{\mu}(\epsilon_e)$ пов'язане з уповільненням процесу динамічного старіння (у порівнянні з діапазоном I), що видно з залежності параметра ґратки від ступеня деформації (рис. 3.7).

Крім того, з отриманих результатів випливає, що значення параметрів $\sigma_{0,2}$ і σ_b визначаються не лише властивостями матриці, обумовленими зміцненням, але й включеннями вторинних фаз, які створюють у матриці додаткові концентрації напружень. Значний вплив включень вторинних фаз на механічні характеристики пояснюється їх рівномірним розподілом у матриці, що суттєво підвищує її міцність. Це пояснює падіння межі плинності $\sigma_{0,2}(\epsilon_e)$ не зістарених зразків у діапазоні $\epsilon_e = 40-48$ %. Дійсно, у цьому діапазоні деформацій спостерігається різке зменшення кількості включень вторинних фаз (рис. 3.4) і стрибок параметра ґратки мідної матриці (рис. 3.7). Значний вплив включень вторинних фаз на механічні характеристики підтверджується також зростанням $\sigma_b(\epsilon_e)$ зістарених зразків порівняно із зразками з чистої міді [160].

Отже, існують два основних конкуруючих процеси: динамічне старіння та генерація дефектів у матриці або її структурних елементах, які уповільнюють

процес динамічного старіння. Відповідно, знак зміни властивостей і параметрів структури сплаву залежить від того, який процес переважає при певних значеннях ступеня деформації.

З іншого боку, динамічне старіння призводить до очищення матриці від домішок і, відповідно, має спричинити збільшення електропровідності. Проте в діапазонах I та II електропровідність зменшується зі зростанням ступеня деформації (рис. 3.10). Таке поведінка електропровідності може свідчити про переважання інших механізмів над розпадом пересиченого твердого розчину. Згідно з правилом Маттіссена, електричний опір складається з суми наступних компонент [350]:

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho_s + \Delta\rho_D, \quad (3.3)$$

де ρ_0 — ідеальний питомий опір матеріалу, $\Delta\rho_s$ визначає внесок у питомий опір таких компонентів, як розчинені атоми, а $\Delta\rho_D$ — внесок усіх інших дефектів (вакансій, дислокацій та меж зерен).

Отже, на електропровідність впливають ті самі два конкуруючі процеси. Один процес (динамічне старіння) призводить до зростання електропровідності, а інший (утворення дефектів, спричинене КГЕ) — до її зниження через збільшення дефектності матриці. У випадку електропровідності (рис. 9.10) ці два процеси практично компенсують один одного, хоча вплив дефектоутворення дещо переважає. Загальне зниження електропровідності у всьому діапазоні ступенів деформації склало не більше 6 % IACS.

З рис. 3.3 та 3.10 видно, що стрибок електропровідності в діапазоні деформацій 40–50 % пов'язаний зі зменшенням кількості виділень у матриці. Отже, концентрація виділень впливає на електропровідність сильніше, ніж легуючі елементи, розчинені в мідній матриці.

КГЕ CuCrZr при $\epsilon_e > 60\%$ призводить до утворення у мідній матриці виражених волокнистих структур (рис. 3.2), ймовірно, дефектів матриці та

включень вторинних фаз. Їх кількість, форма та розподіл значно залежать від ступеня деформації та пов'язані з утворенням дислокаційних структур у матриці. Така обробка робить матеріал дисперсно-волокнистим. Ця структура повинна позитивно впливати на втомні характеристики матеріалу при випробуваннях на вигин і кручення, що робить обробку перспективною для виготовлення деталей, що піддаються циклічним вигинаючим навантаженням перпендикулярно осі деформації.

Відомо, що виділення хрому на ранніх стадіях старіння мають ОЦК-гратку та орієнтовані щодо гратки матриці за співвідношенням Курдюмова-Закса: $\{111\}_{\text{ГЦК}} \parallel \{110\}_{\text{ОЦК}}$ і $\langle 110 \rangle_{\text{ГЦК}} \parallel \langle 100 \rangle_{\text{ОЦК}}$ [351]. При співставленні площини хрому $\{110\}$ із площиною $\{111\}$ мідної матриці виникає мінімальна невідповідність ґраток двох фаз. Відповідно, енергія пружних напружень на когерентних межах мінімальна, оскільки міжплощинні відстані $\{110\}$ хрому та $\{111\}$ мідного твердого розчину близькі (0,204 нм і 0,208 нм відповідно). У результаті на дифрактограмах досить складно виділити піки (110) Cr на фоні піків (111) Cu, особливо враховуючи малу концентрацію хрому. Відсутність інших піків хрому також пов'язана з їх дуже малою інтенсивністю через виражену аксіальну текстуру фази хрому з переважною орієнтацією $[110]$ уздовж напрямку КГЕ, про що може свідчити утворення структур, спрямованих уздовж деформації (ланцюги вторинних фаз і волокна на рис. 3.3).

Експериментальні методи, використані в роботі, не виявили включень вторинних фаз, що містять Zr. Однак, за довідковими даними, Zr може виділятися в окрему фазу у вигляді інтерметалічних сполук або бути рівномірно розподіленим у мідній матриці [352].

Розглянемо властивості матеріалу після старіння протягом 1 години при 450 °С. В результаті старіння суттєво збільшуються мікротвердість і електропровідність (рис. 3.9, 3.10), що свідчить про подальший розпад пересиченого твердого розчину. Межа міцності та межа плинності також зросли

у всьому діапазоні ступенів деформації (рис. 3.8), що ймовірно обумовлено сильним впливом механізму легкодисперсного зміцнення [353]. При цьому амплітуда стрибка у діапазоні ступенів деформації 40–50 % на всіх залежностях (рис. 3.8-3.10) суттєво зменшилася, що також свідчить про практично повний розпад пересиченого твердого розчину в результаті старіння.

Змінюючи ступінь деформації при КГЕ, можна варіювати електромеханічні властивості сплаву у широких межах. Залежно від задач можна отримати необхідний комплекс фізико-механічних властивостей. У цій роботі отримані такі максимальні значення характеристик: електропровідність 81 %IACS при $\epsilon_e = 48$ %, $H_\mu = 1693$ МПа при $\epsilon_e = 74$ %, $\sigma_{0,2} = 467$ МПа і $\sigma_b = 550$ МПа при $\epsilon_e = 48$ %. Як видно з рис. 3.10, із збільшенням ступеня деформації можна отримати ще більшу мікротвердість.

Порівняємо отримані результати з іншими дослідженнями. У таблиці 3.1 узагальнені довідкові дані щодо електромеханічних властивостей CuCrZr, отримані з використанням різних методів пластичної деформації та їхніх комбінацій. Видно, що в цій роботі отримано поєднання відносно високої мікротвердості та електропровідності (81 %IACS і 1693 МПа) при відносно низькому істинному ступені деформації ($\epsilon_t \leq 1,35$). Варто зазначити, що цей ступінь деформації було отримано за один прохід, що спрощує обробку. При цьому максимальні значення $\sigma_{0,2}$ і σ_b (при $\epsilon_t = 1,35$) у середньому на 12 % менші, ніж наведені в таблиці. Однак важливо, що ці значення отримані при істинних ступенях деформації у 2–8 разів менших, ніж у наведених у таблиці дослідженнях. Відповідно, отримано нижчий рівень наклепу в мідній матриці (як показано вище, $\sigma_{0,2}$ і σ_b визначаються структурними характеристиками матриці), а також дещо менші $\sigma_{0,2}$ і σ_b . Хоча, судячи з ходу залежностей $\sigma_{0,2}(\epsilon_e)$ і $\sigma_b(\epsilon_e)$, ці параметри можуть бути додатково покращені за рахунок збільшення ступеня деформації шляхом проведення кількох циклів низькотемпературної КГЕ та осадки [354, 355].

Отже, КГЕ при низьких температурах дозволяє отримати досить високі електромеханічні властивості сплаву при порівняно малих ступенях деформації, насамперед за рахунок гальмування зворотних процесів у матриці.

Таблиця 3.1.

Довідкові дані щодо параметрів сплаву CuCrZr після обробки різними методами пластичної деформації.

| Джерело | %IACS | H_u , МПа | $\sigma_{0.2}$, МПа | σ_b , МПа | Обробка (ϵ_t) |
|------------------|-------|-------------|----------------------|------------------|---------------------------------------|
| Ця робота | 81 | 1595 | 467 | 547 | КГЕ + старіння (0.65) |
| | 79 | 1693 | 580 | 655 | КГЕ + старіння, (1.35) |
| Стан поставки | 60 | 650 | - | - | - |
| Sousa [354] | 92 | 1920 | - | - | РККП, маршрут В _c 10х |
| Purcek2016 [355] | 71 | 2020 | 670 | 699 | РККП, маршрут В _c 8х (9.2) |
| Purcek2019 [356] | 62 | 2320 | 785 | 805 | ІПД крученням 15 поворотів (5.7) |
| Huang2019 [357] | 84.7 | 1790 | 590 | 612 | Ротаційна ковка (2.6) |
| Meng2019 [358] | 75.3 | 1750 | 546 | 568 | Холодна прокатка |

3.2. Вплив різних видів інтенсивної пластичної деформації на структуру та електромеханічні властивості дисперсійно-зміцненого сплаву CuCrZr

У попередньому підрозділі розглянуто вплив КГЕ з різним ступенем деформації на структуру та властивості сплаву CuCrZr. Детально проаналізовано кінетику розпаду пересиченого твердого розчину та її вплив на структуру і

властивості сплаву. Проведено порівняльний аналіз властивостей сплаву CuCrZr, підданого КГЕ при різних ступенях деформації, із властивостями матеріалів, оброблених іншими методами інтенсивної пластичної деформації (ІПД).

З аналізу видно, що при відносно невеликих ступенях деформації електромеханічні властивості близькі до властивостей матеріалів, підданих більш значним ступеням деформації. Припускається, що це пов'язано з гальмуванням зворотних механізмів у матриці при низьких температурах. Також логічно припустити, що властивості матеріалів можна покращити шляхом послідовного проведення ІПД при кімнатній температурі та подальшого проведення КГЕ при низьких температурах.

У зв'язку з цим проведено дослідження впливу послідовного застосування РККП та КГЕ на структуру та властивості сплаву CuCrZr, зокрема вивчено радіаційну стійкість отриманого матеріалу до атомів перезарядки та вплив радіаційно-індукованих дефектів на результати вимірювання еліпсометричних параметрів.

Далі розглянемо експериментальні методи, використані в даному дослідженні.

3.2.1 Методи обробки та дослідження зразків. Було проведено дослідження дисперсійно-зміцненого сплаву наступного складу: Cu–1%Cr–0,7%Zr–0,2%Al. Вихідний матеріал постачався у вигляді прутка діаметром 20 мм. Ультрадрібнозерниста (УДЗ) структура отримувалась за допомогою схеми обробки SAcwA.

На першому етапі (перед РККП) зразки піддавалися термічній обробці: відпал при температурі 950–1000°C протягом 1 години та загартування у воді. В результаті отримано крупнозернистий (КЗ) матеріал з розміром зерна 35–50 мкм.

На другому етапі проводилось РККП при кімнатній температурі, яке здійснюється при куті між каналами 90° та швидкості пресування 0,4 мм/с. Основною метою цієї обробки є збільшення щільності дислокацій та інших

дефектів, а також утворення грубих включень вторинних фаз для створення більш суттєвих бар'єрів для дислокацій, що переміщуються в процесі деформації. Це найбільш ефективний метод зміни дифузійних властивостей таких матеріалів, що дозволяє впливати на кінетику розпаду пересиченого твердого розчину та утворення дрібнодисперсних частинок вторинних фаз. РККП також перспективний як метод отримання матеріалів з нанорозмірними структурними елементами [355–358]. Така процедура призводить до зміцнення вихідного матеріалу за рахунок подрібнення зерна. В результаті трьох проходів РККП отримано ультрадрібнозернистий матеріал з розміром структурних елементів матриці 200–300 нм.

На заключному етапі для стабілізації структурних елементів та вторинних фаз матеріал піддавався старінню при температурі 450 °С протягом 1 години та подальшому охолодженню на повітрі.

Далі УДЗ матеріал піддавався квазігідроекструзії при кімнатній (300 К) та низькій (77 К) температурах. Як зазначено вище, цей метод аналогічний звичайній гідроекструзії, проте КГЕ здійснюється не в рідкому, а в твердому середовищі, пластичність якого вища, ніж у деформованого зразка. Таким чином, екструзію можна проводити при низьких температурах при всебічному стисненні, що неможливо для рідких середовищ. В даному дослідженні в якості середовища, що передає тиск, використовувався індій.

Після РККП матеріал отримано у вигляді прутка діаметром 20 мм. З прутка вздовж та поперек його осі (співпадає з напрямком РККП) вирізались циліндричні заготовки діаметром 4,3 мм та довжиною 20 мм, які використовувалися для подальшої квазігідроекструзії. Заготовки, вирізані вздовж напрямку РККП, позначені як L, поперек - як T.

Вищезгадані заготовки піддавалися КГЕ при 300 К та 77 К. Для позначення цих зразків використовувались позначення КГЕ300 та КГЕ77 відповідно. Ступінь

деформації КГЕ розраховувались за допомогою виразу (3.1). При діаметрі отвору фільтери 3,3 мм ступінь деформації δ становила близько 40%.

Після цього вздовж осі екструдату вирізались зразки у вигляді паралелепіпеда розміром $\sim 1 \times 2,5 \times 16$ мм. Далі зразки піддавалися стандартній механічній та електрохімічній поліровці для отримання пластин з дзеркальною поверхнею.

Всього досліджувались чотири зразки при двох температурах, які розрізались вздовж та поперек напрямку РККП і піддавалися:

- поздовжньому КГЕ при 300 К (L.КГЕ300),
- поперечному КГЕ при 300 К (Т.КГЕ300),
- поздовжньому КГЕ при 77 К (L.КГЕ77),
- поперечному КГЕ при 77 К (Т.КГЕ77).

Проведено дослідження радіаційної стійкості отриманих зразків, а саме стійкості до розпилення поверхні атомами перезарядки. Для очищення поверхні зразків від можливих забруднень та оксидного шару, що утворився після механічної обробки, використовували плазму іонів дейтерію з параметрами: $E_i \approx 60$ еВ/іон, флюєнс $\sim 2,5 \times 10^{23}$ іон/м². Атоми перезарядки імітувалися шляхом розпилення поверхні плазмою дейтерію з $\langle U \rangle = -600$ В, $j = 2,8$ мА/см², час розпилення 10 хв на кожну експозицію. Плазма дейтерію створювалася в умовах електронно-циклотронного резонансу, як описано в розділі 2.

Всього проведено одну очистку та п'ять розпилень. Усі експерименти проводились за однакових умов: час експозиції, щільність іонного струму, енергія іонів, тиск робочого газу (дейтерій) та потужність НВЧ-випромінювання. Зразки закріплювали на одному тримачі.

Структура зразків досліджувалась як після очистки, так і після кожного розпилення. Мікроструктура сплаву CuCrZr досліджувалася методами скануючої електронної мікроскопії (SEM) та інтерферометрії. Включення вторинних фаз

аналізували за допомогою мікроскопа JSM-6390LV (JEOL, Японія) з мікроаналізатором EDXS.

Рельєф поверхні досліджувався за допомогою мікроінтерферометричної системи на базі МП-4 та багатоцільового оптичного комплексу [359, 360]. Оптичні властивості розпилених шорстких поверхонь досліджували методом оптичної багатокутової еліпсометрії (ЛЕФ-3М).

Мікротвердість вимірювалась за допомогою мікротвердомера ПМТ-3М при навантаженні 1 Н. Питомий електричний опір вимірювався стандартним чотирьохзондовим методом з лінійним розташуванням контактів (точність 0,001 Ом·мм²/м). Після кожного розпилення визначалась втрата маси, за якою оцінювалась товщина розпиленого шару.

3.2.2. Результати експериментальних досліджень. Мікрорельєф поверхні всіх чотирьох зразків до та після розпилення досліджувався за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM) та методом мікроінтерферометрії. Спочатку всі чотири зразки мали дзеркальну поверхню, про що свідчила інтерференційна картина (не наведена), що складалася з паралельних інтерференційних смуг. Межі зерен методом інтерферометрії не ідентифікувалися.

За допомогою SEM вивчали мікроструктуру поверхні всіх чотирьох зразків CuCrZr після очистки та кожного з п'яти розпилень. Загальна кількість включень вторинних фаз на поверхні зразків Т.КГЕ300 та Т.КГЕ77 збільшується з ростом числа розпилень. При цьому зразки Т.КГЕ300 та Т.КГЕ77 відрізняються за топографією, оскільки кожне наступне розпилення відображає розподіл дефектів для відповідного шару.

В деяких випадках спостерігаються окремі точкові включення вторинних фаз, їх скупчення та більш складні агломерати. У ряді випадків помітні волокна та їх скупчення. Загалом остаточний розподіл включень вторинних фаз у зразку КГЕ77 виявився більш рівномірним, ніж у зразку КГЕ300.

Для зразків L.КГЕ300 (рис. 3.11а) та L.КГЕ77 (рис. 3.11 б) морфологія та характерні особливості мікроструктури аналогічні. Включення вторинних фаз спостерігаються у вигляді точок та волокон, але їх вміст у зразку L.КГЕ77 суттєво вищий. Екструзування сплаву при 77 К призводить до більшої дисперсності та однорідності мікроструктури сплаву, ніж при 300 К (рис. 3.11а, 3.11б), що проявляється у більшій щільності включень вторинних фаз. В результаті кількість включень у зразках КГЕ77 вища, а частинки дрібніші. Слід зазначити, що поверхня зразків КГЕ77 практично вільна від вигнутих структурних елементів, що свідчить про високу ступінь структурної рівноваги [361].

На рисунку 3.11с показано збільшену область мікроструктури, відмічену білою рамкою на рисунку 3.11б. Включення вторинних фаз, багаті на цирконій, які спостерігаються у вигляді волокон, позначені білими стрілками. Спостерігаються також волокна включень вторинних фаз (або їх ланцюжки). Поздовжні зразки (як для L.КГЕ300, так і для L.КГЕ77) характеризуються великими включеннями вторинних фаз, багатих на цирконій, які мають форму витягнутих паралелепіпедів (волокон) довжиною 5–50 мкм.

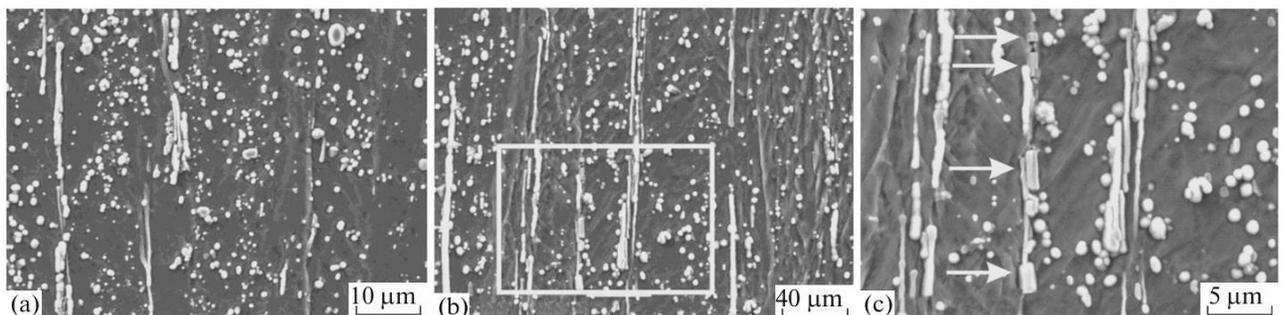


Рис. 3.11. Мікрофотографії, отримані за допомогою SEM, зразків CuCrZr після п'ятого розпилення: (а) L.КГЕ300 (№ 1); (б) L.КГЕ77 (№ 3); (с) включення, збагачені Zr, у зразку L.КГЕ77; збільшена область поверхні з (б), обведена білою рамкою

На рис. 3.12 показано розподілення включень вторинних фаз та дані EDXS для деяких областей зразків. Після першого розпилення загальна кількість

включень, збагачених хромом (рис. 3.12а, спектри 2 і 4) та цирконієм (рис. 3.12б, спектри 2 і 3), збільшується. Аналіз матриці (рис. 3.12а, спектри 1 і 3) вказує на склад сплаву CuCrZr.

Зі вставок таблиць видно, що поверхневий склад сплаву неоднорідний. Спостерігаються як поодинокі включення вторинних фаз, збагачені Cr, так і їх кластери (показані рамкою). Біля збагачених Cr кластерів вміст міді в матриці (рис. 3.12а, спектри 2 і 4; рис. 3.12б, спектр 5) нижчий, ніж у областях, віддалених від Cr-вмістних кластерів (рис. 3.12а, спектри 1 і 3).

Слід відзначити особливість, пов'язану з утворенням включень вторинних фаз, збагачених Zr. Їх кількість суттєво нижча, ніж кількість включень, збагачених Cr. На рис. 3.12б показано збільшену область поверхні зразка Т.КГЕ77. Виділення, збагачені Zr, позначені білими стрілками. Вони мають форму витягнутих паралелепіпедів, розташованих у «тріщині» в мідній матриці, що пов'язано із значними деформаціями кристалічної решітки. Ретельне вивчення зображення (рис. 3.12б) дозволяє виявити деякі контрастні області, пов'язані з включеннями, збагаченими Zr.

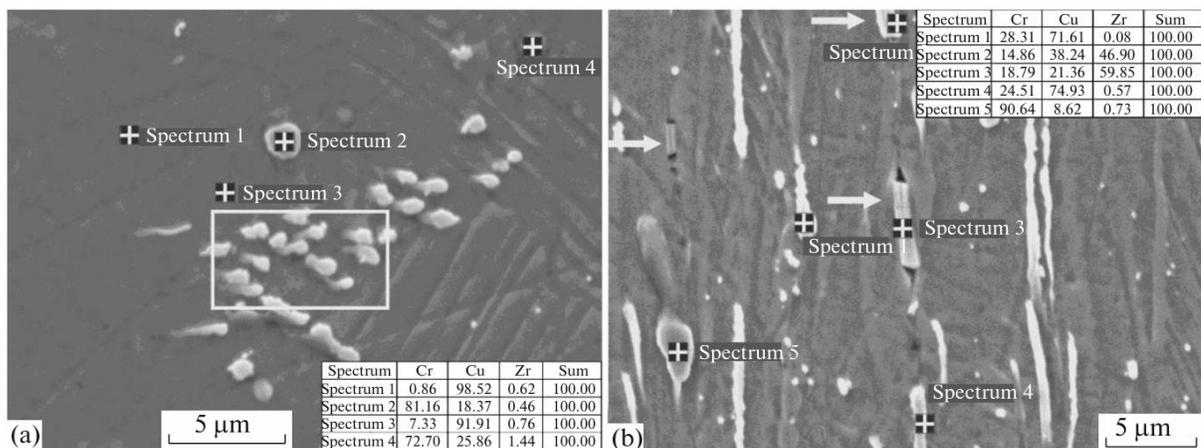


Рис. 3.12. SEM-знімки розподілу включень вторинних фаз у сплаві CuCrZr після першого розпилення для зразків: (а) Т.КГЕ300 і (б) L.КГЕ300

На рис. 3.12б (спектр 3) показані краї тріщини у вигляді чорних меж зверху та знизу світлого паралелепіпеда, який є включенням вторинної фази, збагаченої

Zr. Локалізація цирконію, ймовірно, пов'язана з високими локальними напруженнями в матриці. Природа утворення тріщин, пов'язаних з включеннями вторинних фаз, збагачених Zr, поки не ясна.

Слід відзначити, що волокна спостерігаються після РККП тільки в подовжніх перерізах зразків. На рис. 3.13 показано розподіл включень вторинних фаз та дані EDXS для деяких областей подовжніх перерізів зразків CuCrZr, підданих РККП (до КГЕ). Фактично були виявлені три типи включень: сферичні, овальної форми та у вигляді волокон. Для всіх видів включень спостерігається широкий розкид їх розмірів.

У випадку поперечних зразків (Т) спостерігаються лише точкові включення вторинних фаз. Включення, збагачені хромом, у мідній матриці можуть бути як точковими, так і у вигляді волокон (рис. 3.12b). Доля великих включень, багатих хромом, становить 3–17 ат. %. Відповідно, у сплаві спостерігаються три типи фаз: мідна матриця та фази, збагачені хромом і цирконієм.

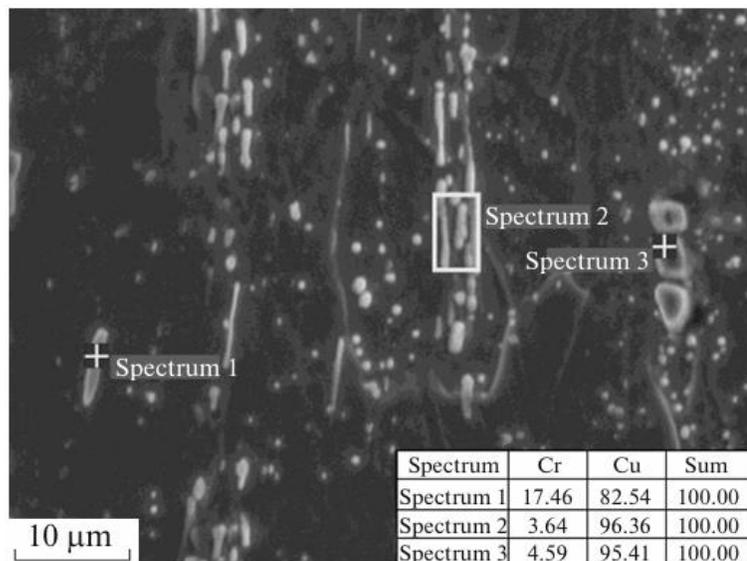


Рис. 3.13. Мікроструктура включень вторинних фаз у подовжньому перерізі зразка, підданого РККП (до КГЕ); на вставці показані дані EDXS (у %) для областей, позначених хрестиками

Приклад результатів енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDXS) фаз, збагачених хромом, наведено на рис. 3.14а (спектр 5 на вставці рис. 3.12b). На спектрах присутні піки, характерні для міді, цирконію та хрому. Кількісні дані EDXS (вставка рис. 3.12b, спектр 5) показують, що вміст хрому у включеннях вторинних фаз може досягати 90,64 ат. %. Більшість включень, збагачених Cr, розподілені в мідній матриці у вигляді дрібних сферичних включень (рис. 3.12а, спектр 2), проте спостерігаються й більш великі включення.

Результати кількісного EDXS аналізу включень, збагачених Zr, представлені на рис. 3.14b (спектр 3 на рис. 3.12b). Присутні піки, характерні для міді, хрому та цирконію. Вміст цирконію у включеннях вторинних фаз становить 59,85 ат. %. Майже всі включення, збагачені Zr, є відносно великими частинками (як видно на рис. 3.12b). Слід зазначити, що у цьому дослідженні включення, збагачені Zr, розподілені в матриці нерівномірно.

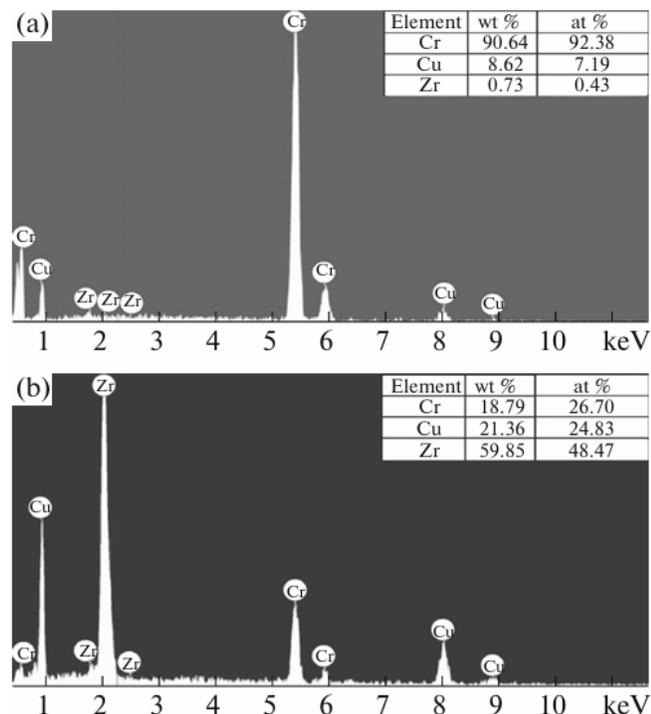


Рис. 3.14. Дані EDXS для областей, позначених хрестиками на рис. 3b: (а) включення, збагачені Cr (спектр 5) та (b) включення, збагачені Zr (спектр 3); на вставці наведені дані EDXS для цих областей

На рис. 3.15 показано розподілення включень вторинних фаз для кількох областей зразка після другого етапу розпилення. На рис. 3.15а показані скупчення, утворені з вторинних фаз, збагачених Cr. Область зразка, яка містить однорідну матрицю та окремі включення хрому, обведена білою рамкою і показана на рис. 3.15b. Розмір великих включень вторинних фаз, збагачених Cr, становить 150–700 нм. EDXS аналіз показав, що в цій області спостерігається висока щільність вторинних фаз, збагачених Cr (рис. 3.15а). На поверхні площею $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ можна знайти близько 12–16 включень. Таким чином, щільність включень вторинних фаз у шарі товщиною 1–3 мкм варіює в межах $0,4\text{--}1,6 \times 10^{17} \text{ м}^{-3}$. Середній розмір включень та їх щільність у сплаві CuCrZr склали 460 нм та $0,9 \times 10^{17} \text{ м}^{-3}$ відповідно. Очевидно, що навіть після другого розпилення поряд з окремими включеннями хрому розміром близько кількох сотень нанометрів (показано чорними лініями) спостерігаються ямки приблизно такого ж розміру (показано білими лініями на рис. 3.15b). Ймовірно, ямки розташовані там, де під час розпилення випали включення хрому. Подібну морфологію можна спостерігати й у випадку поздовжнього зразка L.KГЭ300 (рис. 3.15c). Таким чином, вже після другого розпилення частинки хрому можуть залишати поверхню зразка.

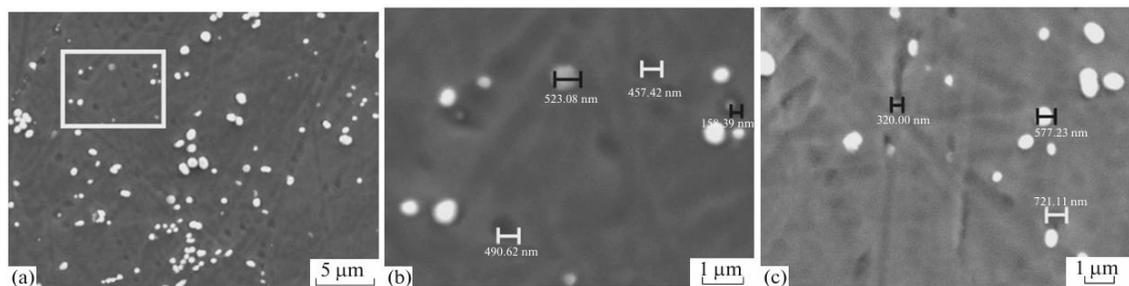


Рис. 3.15. Структура (знімки SEM) включень вторинних фаз у сплаві CuCrZr після другого розпилення: (а) площа поверхні зразка Т.КГЭ77; (б) збільшена область, показана білою рамкою на (а); (с) зразок L.KГЭ300. Розміри ямок та збагачених Cr осадів показані білими та чорними лініями відповідно

На рис. 3.16 показано приклад того, як включення хрому випадають із поверхні зразка з утворенням ямок. Область початку процесу у зразку L.КГЭ300, що піддавався трьом розпиленням, позначена пунктирним колом. Очевидно, що нано-розмірні включення, збагачені Cr, викликають значні деформації кристалічної решітки матриці.

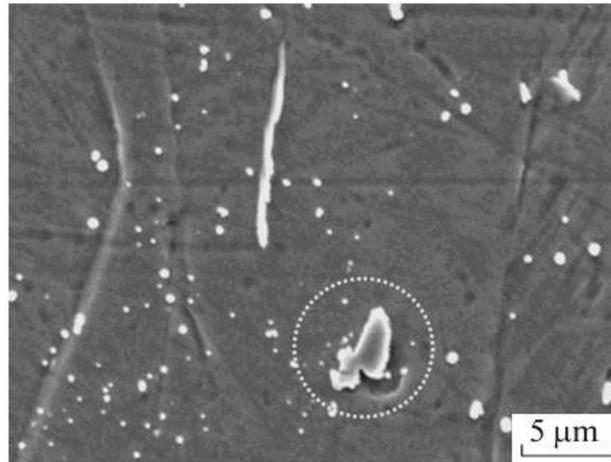


Рис. 16. Область, позначена пунктирним білим колом, що вказує на початок випадіння збагаченого хромом осаду з ямки на поверхні зразка L.КГЭ300 після третього розпилення

Після остаточного розпилення було визначено втрату маси в зразках, що дозволило оцінити товщину розпиленого шару. Результати наведені в таблиці 3.2.

Таблица 3.2.

Втрати маси (Δm) та товщина (d) розпиленого шару для сплаву CuCrZr після 5 розпилень.

| Зразок | Δm , мкг | d , мкм |
|----------|------------------|-----------|
| Т.КГЭ300 | 100±20 | 1.25±0.25 |
| Т.КГЭ77 | 100±20 | 1.02±0.2 |
| L.КГЭ300 | 50±15 | 0.56±0.2 |
| L.КГЭ77 | 30±15 | 0.34±0.2 |

Кожне з наведених значень є середнім результатом десяти вимірювань. Загальна товщина розпиленого шару складає ~ 1 мкм для зразків Т.КГЕ300 та Т.КГЕ77 і $\leq 0,5$ мкм для зразків L.КГЕ300 та L.КГЕ77. Загалом коефіцієнти розпилення для поперечних (Т) і поздовжніх (L) зразків різняться. Для досліджуваних зразків різниця проявляється у вигляді анізотропії мікротвердості.

У таблиці 3.3 наведено результати вимірювань мікротвердості та питомого електричного опору (провідності).

Таблиця 3.3

Твердість за Віккерсом (HV), питомий електричний опір (ρ) та електропровідність (σ) відповідно до стандарту IACS (провідність чистої відпаленої міді дорівнює 58×10^6 См/м).

| Етап обробки | Напрямок різання заготовки. | | | | | |
|----------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------|----------------------|--------------------------------|--------------|
| | Поздовжнє (L) | | | Поперечне (Т) | | |
| | H _v , МПа | ρ , Ом·мм ² /м | σ , % | H _v , МПа | ρ , Ом·мм ² /м | σ , % |
| РККП+ старіння | 1820±30 | 0,025±0,001 | 69 | 1680±30 | 0,024±0,001 | 72 |
| КГЕ 300К | 2100±30 | 0,023±0,001 | 75 | 2160±30 | 0,025±0,001 | 69 |
| КГЕ 77К | 2310±30 | 0,025±0,001 | 69 | 2270±30 | 0,025±0,001 | 69 |

Провідність наведена у відсотках від провідності відпаленої міді відповідно до міжнародного стандарту IACS (International Annealed-Copper Standard). До проведення РККП крупнозернистий зразок характеризується ізотропною мікротвердістю величиною 1600 МПа та високою ізотропною електропровідністю, рівною 87,5 % IACS. Як видно з таблиці 3.3, РККП і старіння не призводять до помітних змін мікротвердості для поперечного (Т) перерізу зразка, тоді як для поздовжнього спостерігається збільшення мікротвердості. Максимальна мікротвердість (1820 МПа) отримана для поздовжнього (L)

перерізу зразка, підданого РККП і старінню, що суттєво вище, ніж для поперечного (Т) перерізу.

Таким чином, наведені дані свідчать про анізотропію мікротвердості для поперечних (Т) та поздовжніх (L) зразків (після РККП і старіння) та ефективність КГЕ. Анізотропія мікротвердості практично зникає після КГЕ. Слід зазначити, що КГЕ при 77 К забезпечує вищу мікротвердість порівняно з КГЕ при 300 К. Цей факт відображає анізотропію щільності включень вторинних фаз у зразках. Встановлено, що щільність включень вторинних фаз для зразків КГЕ300 суттєво нижча, ніж для зразків КГЕ77. Наведені величини є усередненими за 20 вимірюваннями.

3.2.3. Обговорення експериментальних результатів. За даними SEM, основні особливості мікроструктури пов'язані з відносно високою щільністю великих включень вторинних фаз, збагачених Cr (розміром 150–700 нм). Важливо відзначити, що розподіл розмірів включень вторинних фаз усіх типів (збагачених хромом, цирконієм або міддю) досить широкий. Середній розмір включень, збагачених Cr, для сплаву CuCrZr становить ~460 нм. Вміст включень вторинних фаз, збагачених Zr, у сплаві CuCrZr становить до 0,1 ат.%. У даному дослідженні більшість включень Zr та Cr спостерігалася окремо, тобто співіснування двох фаз не спостерігалася, про що відомості у літературі відсутні. Можливість візуалізації мікроструктури сплаву методом розпилення базується на тому, що коефіцієнт розпилення включень значно нижчий, ніж у мідної матриці. Також слід зазначити, що для сплаву у стані постачання має місце гетерогенний механізм утворення включень вторинних фаз [362].

У результаті проведення РККП відбувається суттєве подрібнення елементів структури матриці (до 200–300 нм) та формування анізотропії вздовж напрямку пресування. У цьому випадку кількість включень вторинних фаз вже не пов'язана з границями зерен (як у випадку крупнозернистого сплаву), що забезпечує однорідність структури сплаву. Варто зазначити, що розміри включень

перевищують розміри елементів структури мідної матриці. Одним із головних результатів проведення РККП є анізотропна структура сплаву CuCrZr, визначена механізмом зміцнення та щільністю розподілу включень вторинних фаз.

У цьому дослідженні вперше вивчено вплив послідовного застосування РККП та КГЕ при температурах рідкого азоту (77 К) та кімнатної (300 К) на розподіл включень вторинних фаз у сплаві CuCrZr. Було визначено фізичні механізми, що контролюють розподіл включень у сплаві CuCrZr, підданому РККП та КГЕ. Показано, що поєднання РККП та КГЕ призводить до значного подрібнення зерна та гомогенізації мікроструктури сплаву, а також до зменшення розмірів включень вторинних фаз.

КГЕ при 77 К, проведена після РККП, призводить до максимального у цьому дослідженні подрібнення структурних фрагментів та більш рівномірного розподілу включень вторинних фаз у порівнянні з обробкою КГЕ при 300 К. Це зумовлено гальмуванням зворотних процесів, а саме дифузії та рекристалізації, при низькій температурі. Як було показано вище, КГЕ77 забезпечує більш високу мікротвердість (~2300 МПа) порівняно з отриманою після обробки КГЕ при 300 К. Таке різниця зумовлена різною щільністю та однорідністю включень вторинних фаз в зразках, які вищі для зразка, підданого обробці КГЕ77. Отриманий результат корелює з даними про мікроструктуру. Показано, що мінімальний коефіцієнт розпилення, а отже найкраща радіаційна стійкість до атомів перезаряду, спостерігається для зразка, що пройшов обробку КГЕ при 77 К.

Було встановлено, що просторовий розподіл включень вторинних фаз досить рівномірний по всьому об'єму, тоді як розміри включень та їх поверхнева щільність змінюються незначно. Збільшення щільності включень вторинних фаз, ймовірно, пов'язане з ростом напружень у мідній матриці, що призводить до утворення тріщин. Вздовж тріщин, через високі напруження у мідній матриці, точкові виділення трансформуються у волокна, характеризовані високою

щільністю включень вторинних фаз. Щільність цих включень стає настільки високою, що при об'єднанні сусідніх волокон вони утворюють систему дефектів у вигляді витягнутих вигнутих гребенів, що призводить до локальної неоднорідності на поверхні зразка.

Важливо зазначити, що дисперсно-зміцнений композит на основі мідного сплаву було отримано з високою анізотропією структури та властивостей, оскільки розподіл включень вторинних фаз у поперечних (Т) та поздовжніх (L) перерізах зразків суттєво різниться. Природа цього процесу добре відома і пов'язана з високими напруженнями, що виникають при проведенні РККП. РККП перетворює композит на так званий змішаний, а саме дисперсно-зміцнений, волокнистий металевий композит. Ця особливість дозволяє керувати структурою та властивостями композиту, що важливо з практичної точки зору.

Сукупність представлених результатів дозволяє зробити наступний висновок: при більших розмірах структурних елементів мідної матриці порівняно з частинками вторинних фаз, включення, збагачені Cr та Zr, локалізуються переважно по границях зерен. Раніше було показано, що на цих границях здебільшого концентруються включення розміром 30–40 мкм [362]. Результати цього дослідження показують, що розміри структурних елементів мідної матриці менш суттєві, ніж розміри вторинних фаз. Після проведення КГЕ розмір зерен складає < 100 нм, а включення розподілені більш рівномірно; їх розподіл визначається лише дислокаціями та іншими дефектами мідної матриці. Очевидно, що в цьому випадку анізотропія функціональних характеристик закономірно практично зникає. Показано, що поєднання РККП та КГЕ дозволяє значно підвищити мікротвердість (зокрема, у випадку проведення КГЕ при 77 К), при цьому зберегти досить високу електропровідність.

3.3. Вплив шорсткої поверхні, утвореної атомами перезарядки, на результати оптичної багато-кутової еліпсометрії

У роботі методом багато-кутової еліпсометрії досліджувався вплив атомів перезарядки на утворення радіаційно-індукованих шорстких поверхонь зразків CuCrZr, що пройшли етапи РККП та КГЕ за різних температур (300 К і 77 К). Досліджувалися різні перерізи зразків, а саме поздовжній і поперечний відносно проведення КГЕ.

На рис. 3.17 наведено результати еліпсометричних досліджень для зразків, які пройшли етап очищення дейтерієвою плазмою. Із рис. 3.17 видно, що еліпсометричні параметри Ψ (a) і Δ (b) мають класичний характер залежності від кута падіння і практично збігаються для всіх чотирьох зразків. Звідси можна припустити, що основний вплив на еліпсометричні параметри чинить мідна матриця, яка має дзеркальну поверхню.

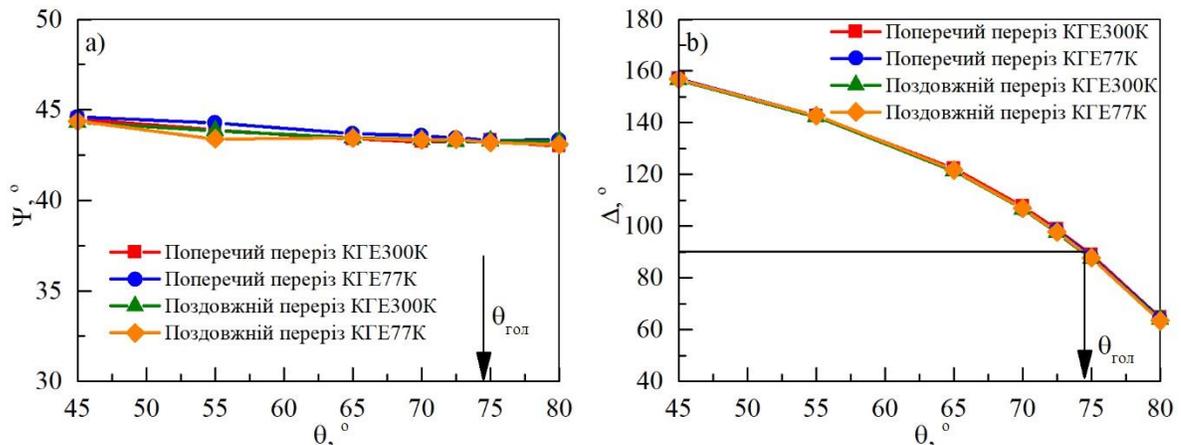


Рис. 3.17. Кутіві залежності еліпсометричних параметрів Ψ (a) і Δ (b) зразків CuCrZr, що пройшли етап очищення

На рис. 3.18 наведено залежності $\Psi(\theta)$, отримані для зразків CuCrZr, що пройшли послідовну обробку РККП і КГЕ за різних температур та для різних перерізів (див. підрозділ вище). Залежності $\Delta(\theta)$ після розпилень практично не змінювалися та збігаються з початковими залежностями (рис. 3.17b), тому надалі вони не розглядатимуться.

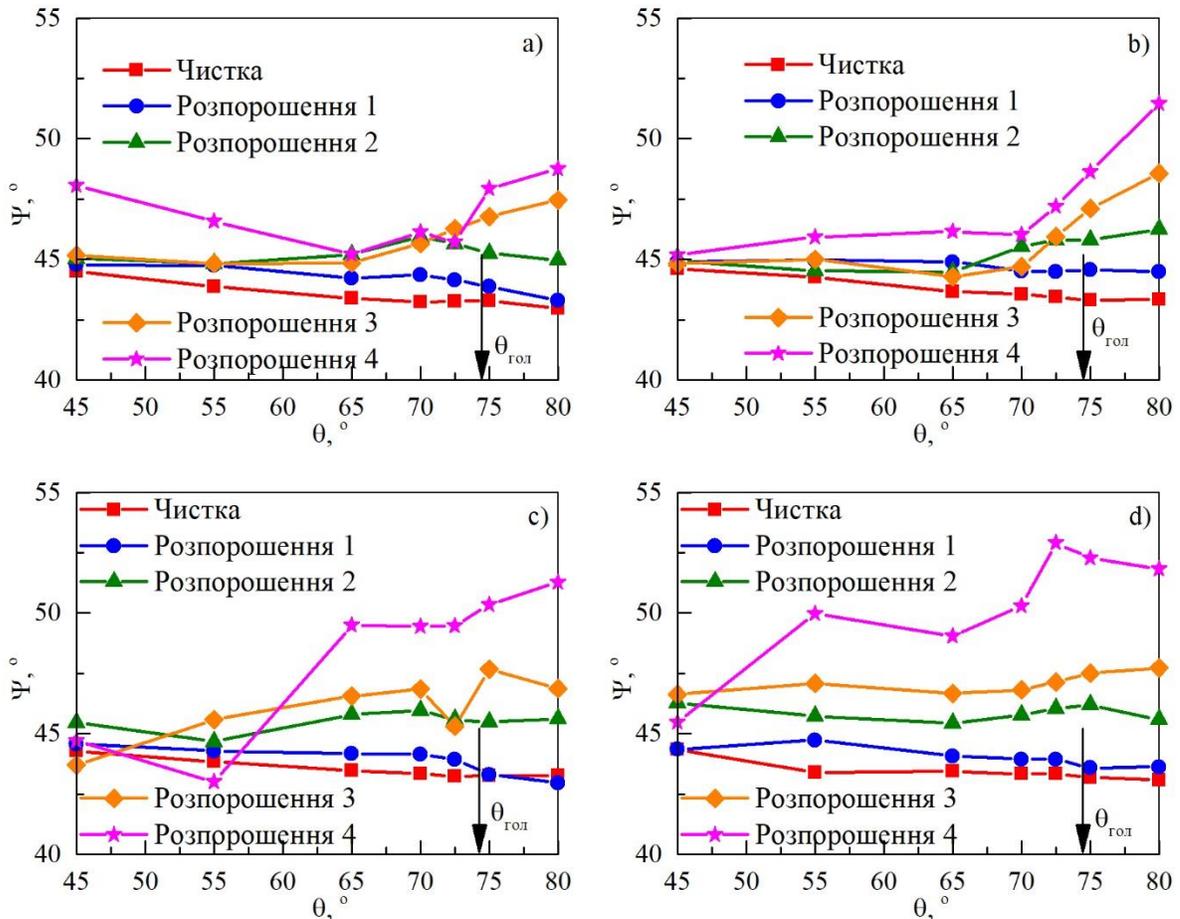


Рис. 3.18. Залежності $\Psi(\theta)$, отримані для зразків CuCrZr, що пройшли послідовну обробку РККП і КГЕ за різних температур і різних перерізів: а) поперечний переріз, КГЕ300К; б) поперечний переріз, КГЕ77К; в) поздовжній переріз, КГЕ300К; д) поздовжній переріз, КГЕ77К

З рис. 3.18 видно, що для всіх перерізів залежності $\Psi(\theta)$ помітно змінилися вже після першого розпилення. Зокрема, залежності $\Psi(\theta)$ знаходяться вище залежностей для вихідного зразка, при цьому їх якісний хід залишається практично класичним.

Друге та третє розпилення іонами дейтерію призводять до ще більшого збільшення параметра Ψ для всіх досліджуваних зразків. Слід окремо відзначити, що після другого розпилення хід $\Psi(\theta)$ змінює знак похідної, відповідно криві

перестають мати так званий класичний вигляд. Також на всіх залежностях присутні не сильно виражені осциляції.

Четверте розпилення призводить до найбільш значних у даному дослідженні змін залежностей $\Psi(\theta)$. Відбувається як суттєве збільшення величин еліпсометрового параметра Ψ , так і якісна зміна залежностей $\Psi(\theta)$ для всіх досліджуваних зразків. Спостерігаються вже сильно виражені осциляції $\Psi(\theta)$, особливо в області великих кутів падіння (в області головного кута).

Окремо слід розглянути відмінності залежностей $\Psi(\theta)$ для різних перерізів та температур обробки. Після першого розпилення відмінності у залежностях $\Psi(\theta)$ для різних зразків мінімальні, так само, як зазначено вище, зберігається класичний хід кривих. Після третього та четвертого розпилень $\Psi(\theta)$ можна розділити за перерізами. Так, $\Psi(\theta)$ для КГЕ300К та КГЕ77К у поздовжньому перерізі і КГЕ300К та КГЕ77К у поперечному перерізі групуються по парах. Також варто відзначити, що всередині пар також спостерігаються відмінності.

Для ілюстрації вище сказаного, тобто впливу температури при проведенні КГЕ та перерізу зразка на параметр Ψ , на рис. 3.19 наведено залежності еліпсометрового параметра Ψ для різних зразків від етапу розпилення іонами дейтерію при куті падіння випромінювання 75° (поблизу головного кута).

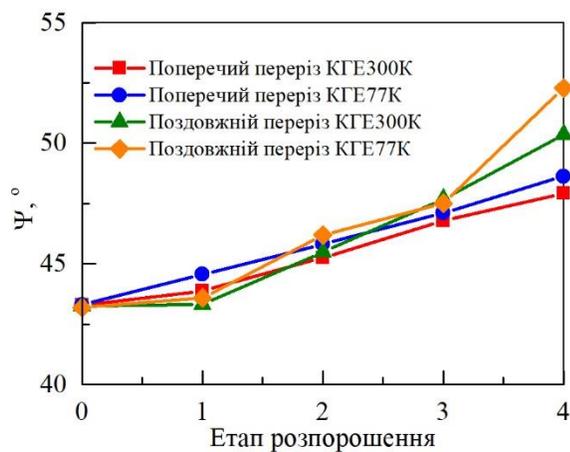


Рис. 3.19. Залежності еліпсометрового параметра Ψ для різних зразків від етапу розпилення іонами дейтерію при куті падіння випромінювання 75°

Відмінності еліпсометрових параметрів для різних перерізів зразка, перш за все, пов'язані з морфологією поверхні, а саме з наявністю дефектів різних типів. На рис. 3.20 наведені SEM-фотографії поперечного (а) та подовжнього (б) перерізів зразків, які пройшли КГЕ77 після четвертого етапу розпилення.

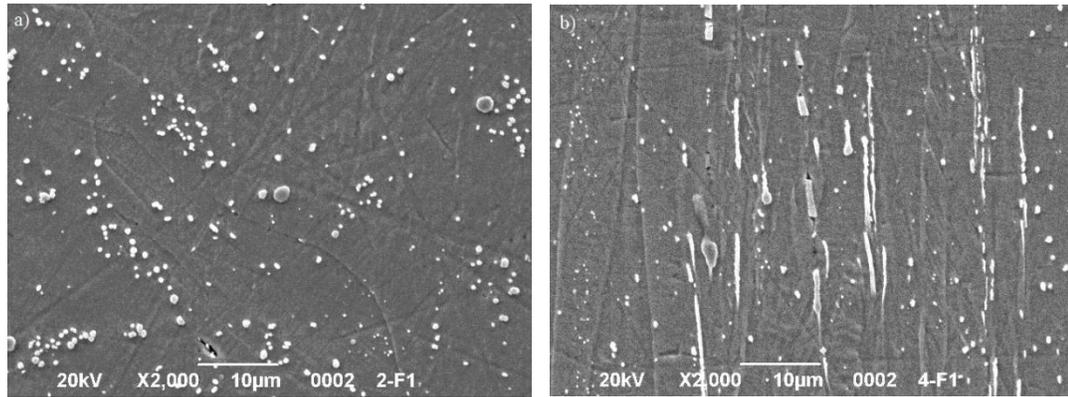


Рис. 3.20. Фотографії поперечного (а) та подовжнього (б) перерізів зразків, які пройшли КГЕ77 після четвертого етапу розпорошення

З рис. 3.20 видно, що на еліпсометрові параметри можуть впливати як окремо розташовані (локалізовані) дефекти різних розмірів, так і форма їх агломерацій. Як зазначалося вище, для подовжнього перерізу щільність включень вторинних фаз вища порівняно з поперечним, відповідно, вище дефектність структури з точки зору еліпсометрії, що відображено на кутових залежностях $\Psi(\theta)$.

Таким чином, еліпсометрія може відслідковувати зміни морфології поверхні, пов'язані з розпиленням поверхні зразків іонами дейтерієвої плазми. При цьому спостерігається нетрадиційна поведінка параметра Ψ , особливо в області великих кутів.

Інтерпретація отриманих результатів еліпсометрії в рамках планарних моделей ефективних середовищ виявилася неможливою. У зв'язку з цим запропоновано фізичну модель поверхні, згідно з якою основний внесок у поведінку залежностей еліпсометричних параметрів робить наявність дефектів

різного типу (як локалізованих, так і їх агломерацій), розмір яких перевищує або співставний із довжиною хвилі зондувального випромінювання (рис. 3.21). Для інтерпретації даних еліпсометрії запропонована відповідна модель, однак, як було зазначено, необхідне підтвердження її правильності.

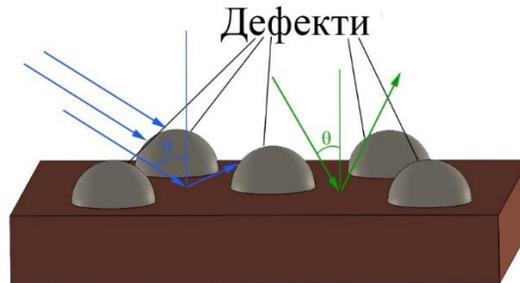


Рис. 3.21. Модель розпиленого поверхневого шару та схематичне зображення променів, відбитих від нього при малих і великих кутах падіння

У наступних розділах буде розглянуто метод верифікації різних моделей та досліджено вплив дефектів різних типів на еліпсометричні параметри.

Висновки розділу 3

Вивчено вплив ступеня деформації при низькотемпературній КГЕ на структуру та електромеханічні властивості сплаву CuCrZr. Досліджено вплив квазігідроекструзії при кімнатній (300 К) та рідкого азоту (77 К) температурах на формування структури дисперсно-зміцненого сплаву CuCrZr.

1. Показано, що КГЕ при 77 К до старіння суттєво впливає на кінетику розпаду пересиченого твердого розчину та визначає розподіл і форму включень вторинних фаз. Також показано, що КГЕ призводить до формування вираженої анізотропної (волокнистої) структури матриці та включень вторинних фаз, орієнтованих вздовж напрямку екструзії. Відповідно, це призводить до анізотропії властивостей матеріалу.

2. Збільшення ступеня деформації призводить до монотонного зростання механічних властивостей у діапазонах $\varepsilon_e = 24\text{--}40\%$ та $\varepsilon_e = 48\text{--}74\%$, що пов'язано зі зростанням дефектності матриці та ефектом динамічного старіння. У діапазоні $\varepsilon_e = 40\text{--}48\%$ спостерігається стрибок як структурних характеристик (густини виділень, параметра ґратки), так і фізичних властивостей матеріалу. Висловлено припущення, що цей ефект пов'язаний з відомим механізмом стрибкоподібного утворення дефектів матриці при низьких температурах, що знижує розпад пересиченого твердого розчину.

3. Показано, що межа міцності, межа текучості та електропровідність визначаються структурою (дефектністю) мідної матриці та виділеннями, тоді як мікротвердість визначається в основному включеннями вторинних фаз.

4. Постдеформаційне старіння призводить до подальшого розпаду пересиченого твердого розчину та зникнення анізотропії мікротвердості. При цьому мікротвердість зросла до 1693 МПа з одночасним збільшенням електропровідності. Межі міцності та текучості становили 580 та 655 МПа відповідно.

5. Показано, що низькотемпературна КГЕ дозволяє отримати високі механічні властивості сплаву CuCrZr при збереженні високої (>80 %IACS) електропровідності, за один цикл обробки та при відносно низьких, порівняно з альтернативними методами ППД, істинних ступенях деформації.

6. Відмінності в коефіцієнтах розпилення матриці (міді) та включень вторинних фаз (збагачених Cr та Zr) дозволяють візуалізувати структуру дисперсно-зміцненого сплаву на глибину $\sim 0,5\text{--}1$ мкм. За даними SEM, рівномірно розподілені вторинні фази представляють собою частинки, збагачені Cr, зі середнім розміром ~ 460 нм. Їх розподіл визначається розподілом дислокацій та інших дефектів.

7. Показано, що поєднання РККП та КГЕ при 77 К дозволяє підвищити мікротвердість сплаву CuCrZr до 2300 МПа при збереженні досить високої електропровідності. РККП призводить до змін у кінетиці розпаду пересиченого твердого розчину та формуванню анізотропії розподілу включень вторинних фаз. Це, у свою чергу, впливає на динамічні процеси перерозподілу легуючих елементів при РККП та КГЕ. Результати експериментів чітко демонструють, що дослідження має важливе значення з точки зору технології та фундаментальної науки (зокрема, для фізики твердого тіла).

8. У роботі запропоновано фізичну модель поверхні, побудовану на основі експериментальних даних SEM, еліпсометрії та рефлектометрії. Модель дозволяє пояснити експериментальні дані еліпсометрії. Підтвердження правомірності цієї моделі наведено у розділі 5.

РОЗДІЛ 4

СПЕКТРАЛЬНИЙ КВАЗІОПТИЧНИЙ ЕЛІПСОМЕТР-РЕФЛЕКТОМЕТР, КОНСТРУКЦІЯ ТА ПРИНЦИП РОБОТИ

У розділі розглядається портативний спектроскопічний квазіоптичний (КО) ТГц еліпсометр-рефлектометр (SQOTER), який поєднує в собі дві незалежні експериментальні методики: ТГц еліпсометрію та рефлектометрію. SQOTER побудований на основі порожнистого діелектричного хвилеводу, який використовується як лінія передавання, та хвилевідних компонентів. КО надширокосмугова лінія передавання забезпечує роботу установки в діапазоні частот 0,1...1 ТГц.

Розглянуто будову, принцип роботи та систему керування (як апаратну, так і програмну частини). Проведено атестацію розробленого та створеного приладу за допомогою ряду матеріалів і структур. Продемонстровано можливості портативного SQOTER, пов'язані з науковими дослідженнями та промисловими застосуваннями.

Результати, викладені в розділі, опубліковані в роботах [363–376].

4.1 Квазіоптична схема SQOTER і принцип роботи

На рис. 4.1 представлена схема SQOTER на основі порожнистого діелектричного променеводу (ПДП) (а) та його фотографія (б), на яких позначені основні компоненти приладу. Випромінювання з основною модою TE_{10} , що випромінюється генератором (1), через хвилевід надходить у хвилевідно-променеводний перехід (2), де мода TE_{10} перетворюється в моду HE_{11} (є основною модою полого діелектричного променеводу). Далі вимірвальний канал розділяється на два: канал еліпсометра і канал рефлектометра. Далі розглянемо обидва ці канали окремо.

У випадку, якщо прилад працює в режимі еліпсометра, дзеркало (1R) із подільника пучка (3) витягнуте, відповідно випромінювання спрямовується в канал еліпсометра. Далі, в каналі еліпсометра пучок проходить через поляризатор, що складається з поляризаційного атенюатора (4) і обертача площини поляризації (5). Поляризаційний атенюатор перетворює випромінювання в лінійно поляризоване в площині падіння, а обертач дозволяє отримати необхідний азимутальний кут поляризації P . Компенсатор (6) забезпечує необхідний фазовий зсув δ між ортогональними компонентами випромінювання. Потім випромінювання спрямовується на зразок (8), встановлений на високоточному θ - 2θ гоніометрі (7), який забезпечує вимірювання в діапазоні кутів падіння θ від 30° до 60° . Гоніометр може бути замінений на інший з іншим діапазоном кутів падіння. Після відбиття від зразка промінь проходить ще через один обертач площини поляризації (9), який повертає азимут поляризації на заданий кут A . Лінійний поляризатор (10) «вирізає» компоненту випромінювання, паралельну площині падіння, до якої детектор найбільш чутливий. Сукупність елементів (9) і (10) працює як аналізатор, але з фіксованим азимутом вихідної поляризації. Така конструкція аналізатора усуває проблему чутливості детекторної частини до азимуту поляризації. Потім за допомогою хвилевідно-променевого переходу (11) мода HE_{11} перетворюється в моду TE_{10} і по хвилеводу спрямовується в детектор (D). Сигнал з детектора підсилюється передпідсилювачем PA і надходить на скалярний аналізатор SNA, підключений до комп'ютера. Така конфігурація дозволяє реалізувати низку схем вимірювань: нуль-схему, схему з обертовим аналізатором тощо.

Компоненти, що належать до каналу рефлектометра, позначені літерою R. Для проведення рефлектометричних вимірювань слід вставити плоске дзеркало (1R) у тримач дзеркала (3). Випромінювання відбивається від дзеркала (1R), проходить через подільник пучка (2R), відбивається від плоского металевого

дзеркала 45° (4R) і падає на зразок (5R) під кутом 0° . Відбитий від зразка промінь ще раз відбивається від дзеркала (4R) і спрямовується подільником пучка (2R) через поляризаційний атенюатор (6R) і хвилевідно-хвилеводний перехід (7R) на детектор (DR). Атенюатор (6R) забезпечує 3 дБ ізоляцію детектора від вимірювального тракту. Узгоджені навантаження (ML1) і (ML2) зменшують багаторазові перевідбиття в ланцюзі.

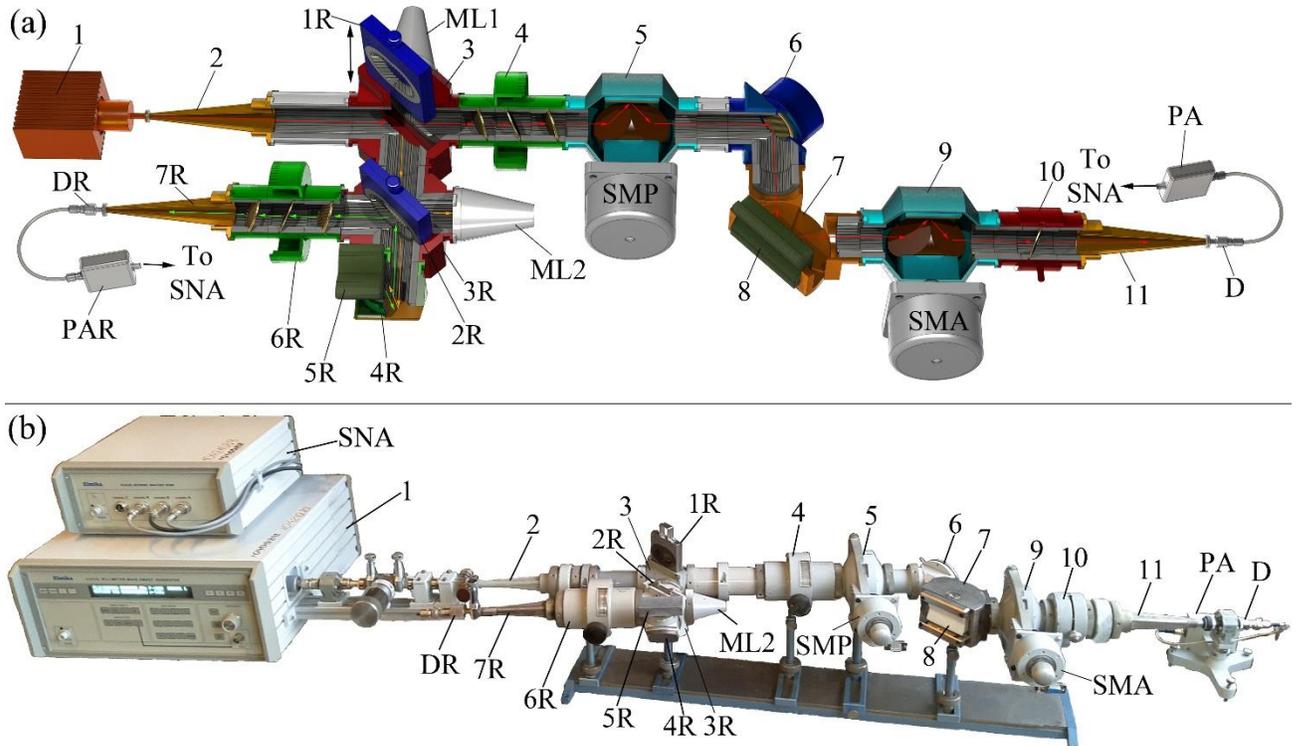


Рис. 4.1. Схема (а) та фото (б) спектрального квазіоптичного еліпсометра

Вимірювання коефіцієнта відбиття проводиться у два етапи. Спочатку вимірюється інтенсивність (I_r) сигналу, відбитого від еталонного зразка з відомим коефіцієнтом відбиття R_r . Потім вимірюється інтенсивність відбитого сигналу від досліджуваного зразка (I). Коефіцієнт відбиття досліджуваного зразка R розраховується відповідно до співвідношення:

$$R = R_r \frac{I}{I_r}. \quad (4.1)$$

У нашому випадку у якості еталонного зразку використовувалося алюмінієве дзеркало з коефіцієнтом відбиття $R_r = 1$.

На рис. 4.1 еліпсометр оснащений генератором з можливістю амплітудної модуляції ТГц-випромінювання з частотою 1 кГц. При використанні інших джерел з безперервним випромінюванням між елементами (2) і (3) може бути встановлений механічний переривач на основі ПДЛ.

Обертальні пристрої площини поляризації оснащені кроковими двигунами (SMP і SMA на рис. 4.1), підключеними до контролера крокових двигунів, що дозволяє автоматизувати вимірювання за допомогою спеціально розроблених алгоритмів і програмного забезпечення (ПЗ). Блок керування та ПЗ еліпсометра-рефлектометра будуть розглянуті нижче.

Установка, показана на рис. 4.1, побудована за конфігурацією PCSA, яка допускає різні схеми вимірювань [238, 242], у тому числі так звану «чотиризонну нульову схему», яка є найточнішою [238, 242], але досить трудомісткою та витратною за часом. Вона добре підходить для вимірювань на одній довжині хвилі, але не придатна для спектроскопічних вимірювань.

Еліпсометрія з обертовим аналізатором (RAE) є найпопулярнішим методом спектроскопічних вимірювань, оскільки оптична конфігурація проста, а прилад ахроматичний. Але прилади RAE мають серйозні недоліки, що полягають у неможливості вимірювати матеріали з низькими втратами (і деякі інші) [238]. Щоб подолати це, у SQOTER використовується схема обертового аналізатора з компенсатором, яку зазвичай скорочують до PCSA_r (джерело — поляризатор — компенсатор — зразок — обертовий аналізатор — детектор). За потреби компенсатор можна легко вилучити з установки, що перетворює її на звичайний еліпсометр PSA_r.

Еліпсометричні параметри Ψ і Δ є результатом еліпсометричного експерименту. У нульовій схемі вимірювань параметри Ψ і Δ визначаються з

кутів повороту поляризатора й аналізатора, коли амплітуда детектованого сигналу дорівнює нулю, тобто $I(A, P) = 0$.

У РАЕ Ψ і Δ зазвичай визначаються з вимірної залежності $I(A)$ детектованого сигналу від кута повороту аналізатора при фіксованих куті поляризатора P і фазовому зсуві $\delta(f)$ наступним чином:

$$I(A) = 1 + \cos 2P \cos 2A + S_1(\cos 2A + \cos 2P) + (S_2 \cos \delta(f) - S_3 \sin \delta(f)) \sin 2A \sin 2P, \quad (4.2)$$

де S_1 , S_2 та S_3 — параметри Стокса зразка, які пов'язані з шуканими еліпсометричними параметрами таким чином:

$$S_1 = -\cos 2\Psi, \quad (4.3)$$

$$S_2 = \sin 2\Psi \cos \Delta, \quad (4.4)$$

$$S_3 = -\sin 2\Psi \sin \Delta. \quad (4.5)$$

Параметри S_1 і $(S_2 \cos \delta(f) - S_3 \sin \delta(f))$ можна визначити з (2) за допомогою аналізу Фур'є. Для отримання всіх параметрів Стокса потрібно щонайменше два вимірювання за різних зсувів фази δ (наприклад, $\delta = 0$ і $\delta = \pi/2$).

Якщо SQOTE використовується без компенсатора, вираз (4.2) спрощується ($\cos \delta(f) = 1$, $\sin \delta(f) = 0$), але при цьому параметр S_3 визначити неможливо.

4.2. Квaziоптичні елементи та вузли еліпсометра

Для підтвердження можливості роботи еліпсометра-рефлектометра в усьому діапазоні частот 0,1...1 ТГц були досліджені спектральні характеристики окремих його елементів. Нижче в цьому підрозділі наведено результати цього дослідження з коротким описом відповідних елементів.

З погляду спектроскопічної еліпсометрії найважливішими характеристиками елементів є втрати, коефіцієнт стоячої хвилі, а також вплив окремих елементів на стан поляризації на різних частотах. Остання

характеристика може бути описана за допомогою формалізму матриці Джонса. Матриці Джонса всіх елементів еліпсометра, за винятком перетворювачів поляризації, є одиничними матрицями. В іншому випадку, вираз (2) має бути відповідним чином модифікований.

Оскільки спектральні характеристики елементів, важливих для еліпсометричних вимірювань, описуються монотонними функціями частоти, достатньо провести вимірювання лише в кількох точках. Для тестування як джерела використовували лавинно-пролітний діод (0,14 ТГц) і частотно-перестроюваний лазер (0,91 ТГц і 0,45 ТГц). Ці джерела дозволяють проводити вимірювання на обох кінцях і в середині частотного діапазону 0,1–1 ТГц. Як детектор використовувався кристалічний детектор. Для спектроскопічних вимірювань у діапазоні $0,17 \div 0,225$ ТГц застосовувався комерційний генератор на основі лампи зворотної хвилі Elmica G4403 (1 на рис. 4.1а, б).

Як детектор (D) у SQOTER використовувався амплітудний детектор із попереднім підсилювачем, підключений до скалярного аналізатора ланцюгів R2400 (12 на рис. 4.1а, б). Для монохроматичного та спектрального режимів схеми автоматизації (зокрема вимірювальна частина) дещо відрізняються й будуть описані нижче.

Під час створення SQOTER було використано комплект квазіоптичних хвилевідних приладів і функціональних елементів терагерцового діапазону, розроблений в Інституті радіофізики та електроніки ім. А.Я. Усикова НАН України.

4.2.1. Порожнистий діелектричний променевод. Базовою лінією передавання є променеводна структура типу «круглий порожнистий діелектричний променевід» (ПДП), що являє собою порожнисту трубку з діелектричного матеріалу з діаметром поперечного перерізу W , який значно перевищує довжину хвилі ($W/\lambda \geq 10$).

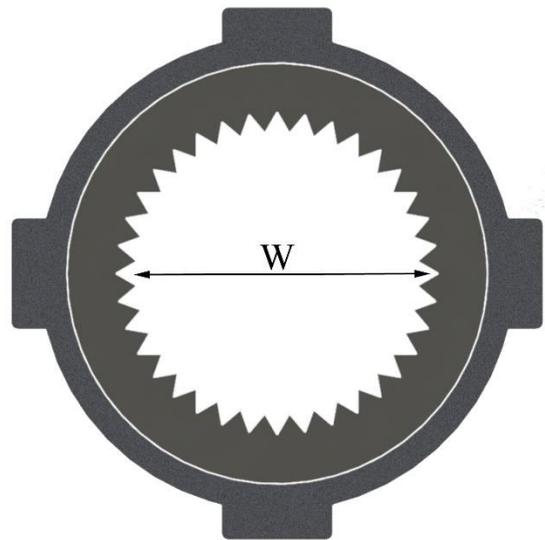
У нашому випадку ПДП (рис. 4.2 а) — це пустотіла товстостінна трубка, виготовлена з фенопласту (діелектрична проникність $\epsilon \approx 2,3$, тангенс кута втрат $\text{tg } \delta \approx 0,1$) з товщиною стінки 5 мм і внутрішнім діаметром 20 мм.

Внутрішня поверхня діелектричної трубки має поздовжні зубчасті гофри для зниження ефективної діелектричної проникності на межі променеводного каналу (рис. 4.2 б). У результаті модова самофільтрація ПДП (різниця питомих затухань найближчих побічних мод ПДП HE_{31} і EH_{11} та основної моди HE_{11}) стає досить великою, що забезпечує практично одномодовий режим у хвилеводі - надзвичайно важливий для проведення точних еліпсометричних вимірювань.

Далі розглянуто цей компонент з точки зору його роботи в широкому терагерцовому діапазоні.



(а)



(б)

Рис. 4.2. Порожнистий діелектричний променевод: схематичне зображення поперечного перерізу ПДП (а) та зовнішній вигляд секції ПДП (б)

Електромагнітна енергія поширюється у внутрішньому повітряному каналі ПДП у вигляді набору власних хвиль (мод), кожна з яких має власну фазову швидкість та коефіцієнт загасання. У спектрі власних хвиль хвилеводу, окрім

поперечно-електричних симетричних хвиль TE_{nm} та поперечно-магнітних симетричних хвиль TM_{nm} , присутні гібридні хвилі HE_{nm} ($n \neq 0$), у яких присутні всі компоненти електричного та магнітного полів. Як зазначено вище, діаметр повітряного каналу всередині діелектрика значно перевищує довжину робочої хвилі, що призводить до ослаблення взаємодії поширюваної СВЧ-енергії з діелектриком і забезпечує поширення нижчих типів хвиль хвилеводу з малим загасанням та фазовим фронтом, близьким до плоского.

Основною робочою модою у хвилеводі з найменшим питомим загасанням є гібридна мода HE_{11} , яка переносить основну частину енергії. Ця мода має як поперечні, так і поздовжні компоненти електричного та магнітного векторів, але через відносну малу величину поздовжніх компонент вона є практично поперечною (квазі-ТЕМ). Мода HE_{11} лінійно поляризована і має практично плоский фазовий фронт у всьому перерізі каналу, за винятком дуже вузької області біля границі повітря-діелектрик. Ця мода буде розглянута більш детально.

Розподіл СВЧ-поля моди HE_{11} у першому наближенні описується функцією Бесселя $I_0(u_{11} \cdot r/a)$ з максимумом на осі, де r – поточний радіус, a – радіус повітряного каналу діелектрика, $u_{11} = 2,405$ – перший корінь рівняння $I_0(u_{11}) = 0$. Розподіл напруженості поля (у нормованих одиницях) для моди HE_{11} був чисельно розрахований за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення. Результати розрахунку наведено на рис. 4.3.

З рис. 4.3 видно, що максимум напруженості електричного поля знаходиться в центрі хвилеводу і падає практично до нуля на його периферії. Таке розподілення U необхідно враховувати, наприклад, при рефлектметричних вимірюваннях неоднорідних зразків. Проте, оскільки еліпсометрія вимірює зміну стану поляризації, враховувати розподіл U для більшості задач немає необхідності.

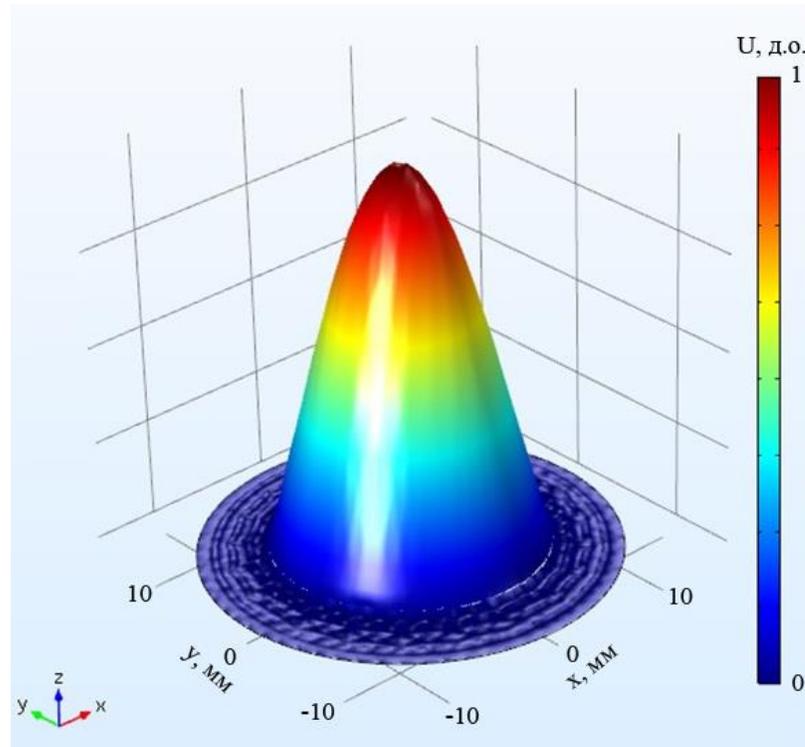


Рис. 4.3. Розподіл напруженості поля моди HE_{11} при частоті 0,14 ТГц у поперечному перерізі променеводу діаметром 20 мм

При діелектричній проникності матеріалу променеводу меншій за 4, хвиля HE_{11} є модою з найменшим затуханням і розраховується наступним чином:

$$\alpha = 1,268 \frac{\lambda^2}{a^3} \operatorname{Re} \frac{n^2 + 1}{2\sqrt{n^2 - 1}}, \quad (4.6)$$

де $n = \sqrt{\varepsilon}$ – комплексний коефіцієнт заломлення діелектрика, Re – дійсна частина. Результати розрахунків спектральних залежностей затухання двох найближчих мод (HE_{11} і HE_{31}) наведені на рис. 4.4. Значення довжини хвилі λ та a взяті в мм.

З рис. 4.4 видно, що різниця в загасанні найближчих мод суттєва, проте зі збільшенням частоти загасання зменшується. Фільтрацію вищих мод у більш високочастотній області можна покращити шляхом збільшення довжини ПДП.

До переваг ПДП слід віднести також низьку чутливість основної моди HE_{11} до осьових розривів променеводу, довжина яких не перевищує внутрішній

діаметр W , а також до невеликих осьових зміщень та кутових перекосів. Це дозволяє створювати складні квазіоптичні схеми та вузли без жорстких вимог до точності взаємної юстировки окремих елементів.

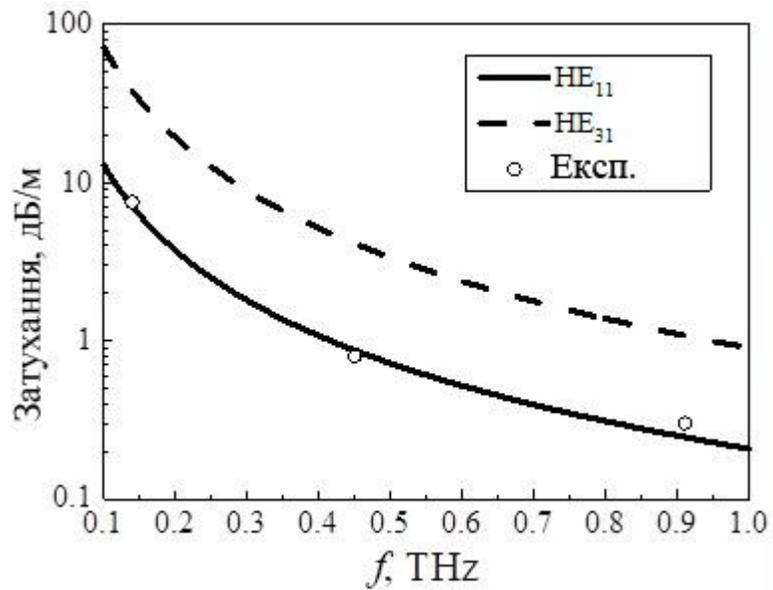


Рис. 4.4. Спектри питомих втрат основної моди ПДП (HE_{11}) та найближчої паразитної моди (HE_{31})

Для міцності та зручності експлуатації діелектрична трубка поміщена в несучу металеву оболонку, яка також забезпечує повне електромагнітне екранування від зовнішніх факторів і не впливає на характер поля у внутрішньому променеводному каналі. За допомогою спеціальних фланців з направляючими штифтами секції ПДП точно і надійно стикуються одна з одною та з іншими променеводними компонентами і приладами.

Описані властивості ПДП дозволяють повністю відмовитися при побудові більшості схем від таких класичних оптичних елементів, як фокусуєчі лінзи та дзеркала. Металева оболонка ПДП є жорсткою конструкційною основою для всього приладу в цілому, що робить непотрібними масивні та дорогі підстави з прецизійними механічними вузлами встановлення та юстирування елементів схеми.

В еліпсометрії вимірювання проводяться у широкому діапазоні кутів, що прилягають до головного кута падіння, де чутливість еліпсометричних параметрів до властивостей зразка максимальна. Таким чином, для еліпсометричних вимірювань критичною є можливість проводити вимірювання при різних кутах падіння. Жорсткий зв'язок гоніометра з досліджуваним об'єктом і променеводною системою виключає проблеми прецизійної зміни кута падіння зондувального випромінювання на зразок.

4.2.2. Хвилеводно-променеводний перехід. Хвилеводно-променеводний перехід (ХПП) призначений для збудження в порожньому діелектричному хвилеводі робочої моди HE_{11} . Фото ХПП наведено на рис. 4.5. Необхідність у хвилеводно-променеводному переході зумовлена тим, що існуючі генератори міліметрових та субміліметрових хвиль оснащені виводом енергії у вигляді прямокутного металевого хвилеводу збільшеного перерізу. З усіх хвиль, що є на виході генератора, найбільшою потужністю володіє хвилеводна хвиля TE_{10} , яка і подається на вхід ХПП. Всі інші типи хвиль, що є на виході генератора, фільтруються за допомогою хвилеводного фільтра (короткого ділянки хвилеводу, замежного для всіх побічних хвиль) і на вхід ХПП не надходять. Зворотна задача по переходу від хвиль EH_{11} хвилеводу до хвилі TE_{10} прямокутного хвилеводу виникає при використанні хвилеводних кристалічних НВЧ детекторів.



Рис. 4.5. Фото хвилеводно-променеводного переходу з фільтруючою секцією

Хвилеводні фільтри являють собою відрізок хвилеводу з перерізом $1,1 \text{ мм} \times 0,55 \text{ мм}$ довжиною 20 мм , в середній частині якого є звуження до перерізу $0,48 \text{ мм} \times 0,24 \text{ мм}$ для діапазону $\lambda = 0,5\text{--}0,8 \text{ мм}$ і до перерізу $0,7 \text{ мм} \times 0,35 \text{ мм}$ для $\lambda = 0,8\text{--}1,14 \text{ мм}$. У діапазоні $\lambda = 1,14\text{--}1,7 \text{ мм}$ роль хвилеводного фільтра виконує коротка ділянка хвилеводу з перерізом $1,1 \text{ мм} \times 0,55 \text{ мм}$ на вході ВПП.

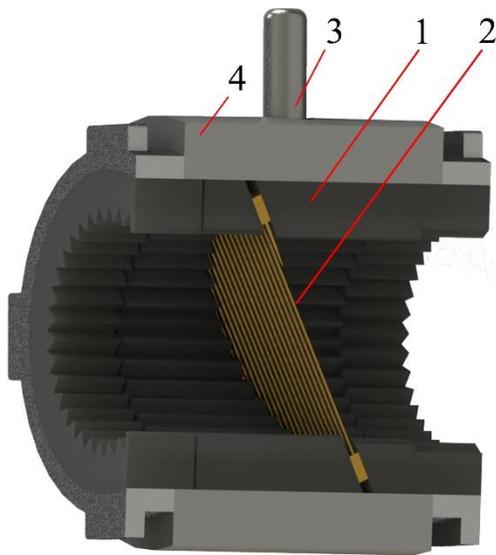
Важливими параметрами ВПП є коефіцієнт стоячої хвилі по напрузі (КСХН) та загасання. КСХН зі сторони хвилеводу вимірювався в діапазоні довжин хвиль $1,2\text{--}1,7 \text{ мм}$ складав менше $1,2$. Зі сторони хвилеводу КСХН визначався у всьому робочому діапазоні $\lambda = 0,5\text{--}1,7 \text{ мм}$ інтерференційним методом зі скользячим навантаженням, зручним для вимірювання малих відбивань з достатньо високою точністю. Для всіх ВПП виміряне КСХН не перевищував $1,2$.

Загасання у ВПП вимірювалося методом заміщення за допомогою квазіоптичного вимірювального атенюатора. При вимірюванні два ВПП з'єднувалися хвилеводними виходами і комплектувалися відповідними фільтрами. Середнє загасання на одному ВПП у діапазоні $0,5\text{--}1,7 \text{ мм}$ становить у середньому не більше $1,7\text{--}2,8 \text{ дБ}$.

4.3.3. Лінійний поляризатор. Лінійний поляризатор (рис. 4.6) являє собою ділянку ПДП з одномірною проволочною решіткою, розташованою під кутом до осі хвилеводу, період якої значно менший за довжину хвилі.

Решітка практично повністю відбиває перпендикулярну складову вектора E падаючого пучка, поляризовану в площині, паралельній дротам. Ця складова падає під кутом на стінки хвилеводу і поглинається в них. Складова, вектор E перпендикулярна дротам сітки, практично без ослаблення проходить крізь поляризатор. Диференціальне ослаблення в поляризаторі перевищує 35 дБ . У конструкції пристрою передбачена можливість повороту ділянки променевого 1 із сіткою 2 за допомогою важеля 3 навколо осі ПДП відносно корпусу 4 на будь-

який заданий кут у межах $0^\circ \dots 90^\circ$, що цілком достатньо для ланки практичних задач [336, 339, 345].



(a)



(б)

Рис. 4.6. Схематическое изображение (а) и внешний вид (б) поляризатора

На основі таких поляризаторів побудований вимірювальний атенюатор, призначений для каліброваного ослаблення пучка (див. елемент (4) на рис. 4.1). Розглянемо його більш детально.

4.3.4. Поляризаційний атенюатор. У НВЧ техніці зазвичай використовуються поляризаційні атенюатори, виконані на основі хвилеводу круглого перетину; при регулюванні ослаблення середній поляризатор повертається відносно нерухомих крайніх поляризаторів навколо спільної поздовжньої осі.

З розвитком субміліметрових хвиль та переходом до квазіоптичних ліній передачі також з'явилися аналоги таких атенюаторів. В якості поляризаторів використовуються або набори листів з поглинаючим покриттям, або одномірні проволочні решітки з кроком, значно меншим за довжину хвилі. Останні більш переважні, оскільки мають значно кращі поляризуючі властивості. Такі

проволочні решітки зазвичай характеризуються відношенням кроку до довжини хвилі ($\chi = l/\lambda$) та відношенням діаметра проводу до кроку решітки ($s = d/\lambda$).

Схематичне зображення та фотографія вимірювального атенюатора на основі порожнистого діелектричного хвилеводу з проходними решітчастими Н-поляризаторами наведені на рис. 4.7.

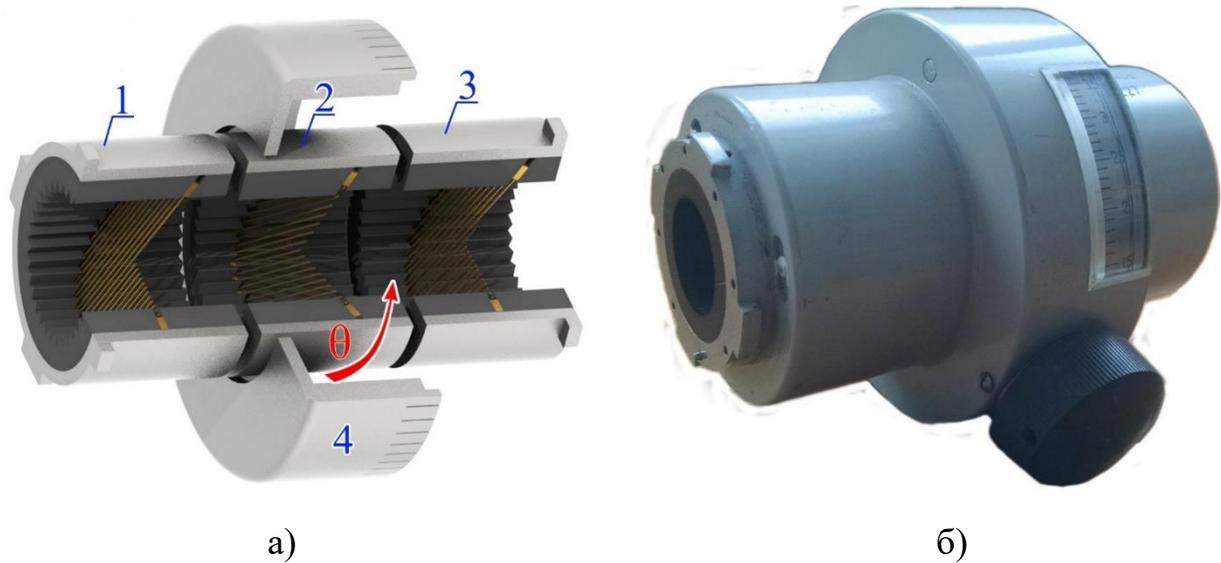


Рис. 4.7. Схематичне зображення (а) та фотографія (б) атенюатора

Н-поляризатор атенюатора являє собою одномірну проволочну решітку, нахилену в хвилеводі, та поглинач, у якому розсіюється енергія електромагнітної хвилі, відбитої від решітки. Проволочна решітка з кроком, значно меншим за довжину хвилі ($\chi \ll 1$), розміщується під кутом $20\text{--}30^\circ$ до осі променеводу, функцію поглинача виконують стінки порожнистого діелектричного променеводу, матеріал якого має $\text{tg}\delta \sim 0,1$, а внутрішня поверхня містить поздовжні ребра трикутного перетину з кроком половини довжини хвилі.

Поляризатор практично повністю узгоджений зі сторони вхідних та вихідних затискачів і характеризується двома коефіцієнтами передачі: один для хвилі, що пройшла, поляризованої в азимутальній площині, паралельній проволочкам, α_E , та інший для ортогонально поляризованої хвилі α_H . Відношення $\alpha_E/\alpha_H = \alpha$ характеризує якість поляризатора. Для ідеального поляризатора $\alpha_E = 0$, а $\alpha_H = 1$.

В атенюаторі з трьома ідентичними Н-поляризаторами 1 і 3 — нерухомі поляризатори, дроти їхніх ґраток паралельні загальній площині, що проходить через вісь хвилеводу, між ними розташований поворотний поляризатор 2 з нахиленою дротовою ґраткою в корпусі. При обертанні корпусу поляризатор 2 обертається навколо осі хвилеводу, не збігаючись з нормальною до ґратки. При цьому падаюча на нього хвиля розщеплюється на дві компоненти, співвідношення між якими визначається кутом повороту поляризатора θ . Відбита компонента (Е-поляризація) з амплітудою $\sin\theta$ розсіюється у поглиначі поляризатора 2, а пройдена компонента (Н-поляризація) з амплітудою $\cos\theta$ зазнає вторинного поділу на ґратці вихідного поляризатора III. Відповідно, на виході атенюатора сигнал буде ослаблений у $\cos^2\theta$ разів. Повороту середнього поляризатора в межах $0-90^\circ$ відповідає поворот циліндричної шкали 4 в межах від 0 до 360° . Також на шкалі нанесене розрахункове ослаблення атенюатора в дБ відповідно до формули:

$$L = 40 \lg \cos^2 \theta . \quad (4.7)$$

Вищевикладене справедливо для атенюатора з ідеальними Н-поляризаторами. Для розгляду роботи атенюатора з реальними поляризуючими секціями представимо їх у вигляді еквівалентних узгоджених восьмиполюсників (Рис. 4.8). При цьому полюси 1-1 і 3-3 усіх поляризаторів розташовані в одній площині, перпендикулярно дротам ґраток крайніх (нерухомих) поляризаторів, а полюси 2-2 і 4-4 — у площині, паралельній дротам. Площина, що проходить через вісь хвилеводу паралельно дротам ґратки середнього поляризатора, утворює кут θ з площиною полюсів 2-2 і 4-4.

Клітинкова матриця восьмиполюсника має такий вигляд:

$$\begin{vmatrix} S_{13} & S_{24} \\ S_{14} & S_{23} \end{vmatrix}. \quad (4.8)$$

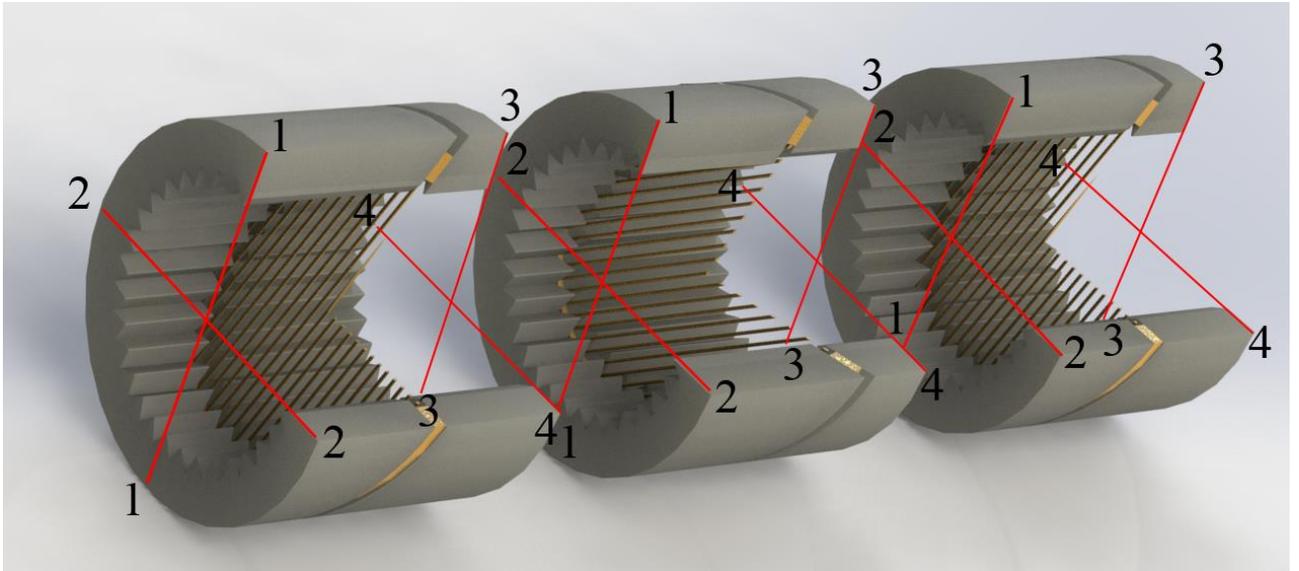


Рис. 4.8. Схема атенюатора у вигляді еквівалентних узгоджених
восьмиполюсників

Для нерухомих поляризаторів 1 та 3 матриці мають такий вигляд:

$$S^I = S^{III} = \alpha_H \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \alpha e^{-i\Delta_\alpha} \end{vmatrix}. \quad (4.9)$$

Для рухомого середнього поляризатора матриця має такий вигляд:

$$S^{II} = \alpha_H \begin{vmatrix} \cos^2\theta + \alpha e^{-i\Delta_\alpha} \sin^2\theta & -\sin\theta \cos\theta (1 - \alpha e^{-i\Delta_\alpha}) \\ -\sin\theta \cos\theta (1 - \alpha e^{-i\Delta_\alpha}) & \sin^2\theta + \alpha e^{-i\Delta_\alpha} \cos^2\theta \end{vmatrix}, \quad (4.10)$$

де Δ_α – диференціальний фазовий зсув між хвилями Н- і Е-поляризацій після проходження випромінювання крізь решітку. Фазові зсуви для обох базисних поляризацій однакові, тому ними можна знехтувати.

Матриця всього пристрою, що складається з трьох поляризаторів, має вигляд:

$$S = |S^{III}||S^{II}||S^I| = \alpha_H^3 \begin{vmatrix} \cos^2\theta + \alpha e^{-i\Delta_\alpha} \sin^2\theta & -\alpha e^{-i\Delta_\alpha} (1 - \alpha e^{-i\Delta_\alpha}) \sin\theta \cos\theta \\ -\alpha e^{-i\Delta_\alpha} (1 - \alpha e^{-i\Delta_\alpha}) \sin\theta \cos\theta & \alpha^2 e^{-2i\Delta_\alpha} (\sin^2\theta - \alpha e^{-i\Delta_\alpha} \cos^2\theta) \end{vmatrix}. \quad (4.11)$$

Якщо на вхід атенюатора до полюсів 1-1 надходить хвиля одиничної амплітуди, то на виході, крім корисного сигналу з амплітудою $\alpha_H^3 \cos^2\theta$, відповідно до якої розраховується шкала атенюатора, присутній сигнал помилки з амплітудою $\alpha_H^2 \alpha_E e^{-i\Delta_\alpha} \sin^2\theta$, поляризований у площині 3-3, а також у взаємно перпендикулярній площині 4-4 сигнал з амплітудою $\frac{1}{2} \alpha_H^2 \alpha_E e^{-i\Delta_\alpha} \sin 2\theta$. Сигналами, що містять квадрати малих величин, можна знехтувати. У випадку ідеальних поляризаторів ($\alpha_E = 0$) побічні сигнали відсутні, зазвичай же вони обмежують межі регулювання ослаблення атенюатора.

Оскільки багато детекторів чутливі лише до хвилі однієї поляризації, сигнал побічної поляризації в ряді випадків може не враховуватися при розрахунку похибки атенюатора. Водночас, якщо допустимий лише певний рівень сигналу побічної поляризації відносно рівня корисного сигналу на виході (k), то межі регулювання ослаблення для атенюатора з даними поляризаторами будуть обмежені співвідношенням:

$$k \leq \alpha t g \theta, \quad (4.12)$$

або

$$L_{(аб)} < 20 \lg \left(1 + \frac{k^2}{\alpha^2} \right). \quad (4.13)$$

Амплітуда на виході атенюатора (полюси 3-3) може бути записана у вигляді:

$$A = \alpha_H^3 \cos^2\theta (1 + 2\alpha t g^2\theta \cos\Delta_\alpha + \alpha^2 t g^4\theta)^{1/2}. \quad (4.14)$$

Відносна похибка атенюатора, зумовлена проникністю решіток для хвилі Е-поляризації, набуває максимального значення для синфазного ($\Delta_\alpha = 0$) та протифазного ($\Delta_\alpha = \pi$) сигналів помилки. У цьому випадку її величина становить:

$$\delta_1 = \pm atg^2\theta. \quad (4.15)$$

Однак у Н-поляризаторах з проволочними решітками, параметри яких змінюються в широких межах, наприклад, для $\chi = 0,2$ і $S = 0,4 \pm 0,05$, тобто для практично застосовуваних решіток при куті падіння $20\text{--}30^\circ$, зсув фази Δ_α між пройденими хвилями Н і Е-поляризації близький до $\pi/2$, і вираз для цієї похибки атенюатора набуває вигляду:

$$\delta' = \pm \frac{\alpha^2}{2} tg^4\theta, \quad (4.16)$$

Таким чином, похибка атенюатора при великих ослабленнях набагато менша, ніж визначається виразом (4.15), і завдяки цьому можливі межі регулювання ослаблення за допомогою описаного атенюатора суттєво розширюються.

У Н-поляризаторах доцільно застосовувати решітки з великим α_N , наприклад, $\alpha_N > 0,98$, при цьому початкове ослаблення атенюатора залишається малим, а співвідношення α для розширення меж регулювання ослаблення бажано мати, навпаки, мінімальним. Цим вимогам відповідають «густі» решітки ($S \approx 0,25$) з малим відношенням кроку до довжини хвилі ($\chi < 0,1$).

Оскільки зі скороченням довжини хвилі ослаблення Е-поляризованої хвилі при проходженні через решітку зменшується, межі регулювання ослаблення виявляються найменшими на найкоротшій хвилі діапазону атенюатора. Найгустіші проволочні решітки, які досліджувалися, мали діаметр проводу 20 мкм і крок 50 мкм . Решітки мають кут нахилу $20\text{--}30^\circ$ таким чином, щоб

провідники залишалися перпендикулярними до площини падіння хвилі на решітку — це призводить до деякого зменшення коефіцієнта χ порівняно зі випадком нормального падіння хвилі на решітку. Для довжини хвилі 0,5 мм коефіцієнт α становив близько -35 дБ, і атенюатор міг бути проградований до 25 дБ.

Якщо межі регулювання ослаблення атенюатора обмежені допустимим рівнем сигналу побічної поляризації на виході (4.13), то їх можна розширити шляхом використання на виході пари решіток або додаткового поляризатора. Провідники обох решіток паралельні загальній осьовій площині, а площини решіток такої пари утворюють між собою кут близько 5° , що запобігає резонансним перевідбиттям хвиль між решітками.

У атенюаторі з трьома сдвоєними поляризаторами відношення дорівнює α^2 , і можна було б очікувати суттєвого розширення меж регулювання ослаблення за рахунок зменшення впливу сигналу помилки тієї ж поляризації. Тут, однак, слід враховувати, що для сдвоєного поляризатора зсув фази сигналу помилки відносно корисного сигналу становить 180° , і похибка визначається за формулою:

$$\delta'' = \pm \alpha^2 t g^2 \theta, \quad (4.17)$$

І, таким чином, зі сдвоєними поляризаторами ми отримуємо порівняно невелике розширення меж регулювання ослаблення. Якщо піти шляхом подальшого ускладнення поляризаторів і реалізувати їх з трьома проволочними решітками, то в атенюаторі з такими поляризаторами поєднуюватимуться хороші поляризуючі властивості з широкими межами регулювання ослаблення, оскільки малий сигнал помилки, пропорційний α^3 , буде до того ж зміщений на кут $\pi/2$ відносно корисного вихідного сигналу.

При розгляді повної похибки поляризаційного атенюатора слід також врахувати її складову через неточність відлікового механізму зі шкалою та

неточність встановлення початкового положення середнього поляризатора. Вона зводиться до кутової помилки установки середнього поляризатора θ_0 і призводить до відносної похибки:

$$\delta_2 = \pm 2\theta_0 \operatorname{tg}\theta. \quad (4.18)$$

Нарешті, непаралельність проволокон решіток крайніх поляризаторів (припустимо, вони встановлені з кутовою помилкою ζ) призводить до систематичної похибки:

$$\delta_3 = \pm \zeta \operatorname{tg}\theta. \quad (4.19)$$

Складова похибки δ_1 є систематичною, тоді як щодо похибок δ_2 і δ_3 , їх величина та знак зазвичай невідомі; їхні максимальні величини сумуються як випадкові похибки за нормальним законом розподілу. Найбільша похибка аттенюатора має вигляд:

$$3\delta = \pm \delta \pm (\delta_2^2 + \delta_3^2)^{1/2}. \quad (4.20)$$

Зауважимо, що для зменшення похибки δ_2 середній поляризатор можна встановити відповідно до вводимого ослаблення (наприклад, на рівні 20–30 дБ) або визначити його положення шляхом зняття кривої ослаблення поблизу максимуму ($\theta = 90^\circ \pm \Delta\theta$).

В описуваному аттенюаторі для діапазону довжин хвиль 0,5–1,7 мм з діаметром хвилеводу 20 мм величина θ_0 становила $\pm 10'$, а $\zeta = \pm 15'$, що відповідає розрахунковій похибці 3δ , рівній $\pm 0,2$ дБ або $\pm 2\%$ від ослаблення в дБ. Початкове ослаблення аттенюатора в діапазоні 0,5–1,7 мм становить 0,4–1 дБ.

4.3.5. Обертач площини поляризації. Призначений для повороту площини поляризації вихідного пучка на будь-який кут відносно площини поляризації вхідного пучка. Схематичне зображення наведено на рис. 4.9.

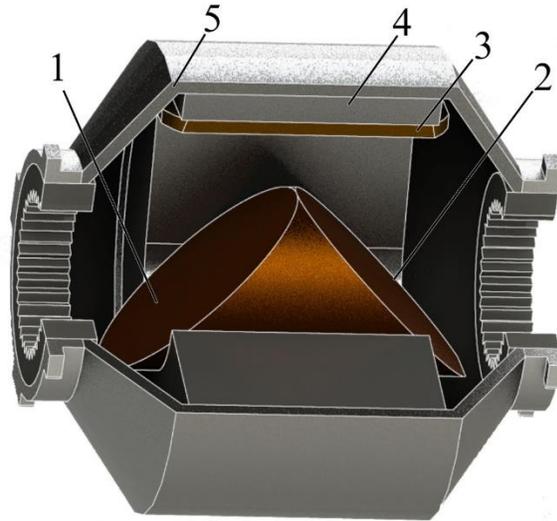


Рис. 4.9. Схематичне зображення обертача площини поляризації

Для повороту площини поляризації випромінювання, що проходить, у описуваній установці використовуються тридзеркальні обертачі площини поляризації. Такий обертач містить три послідовно відбиваючі пучок плоскі металеві дзеркала 1, 2, 3, перпендикулярні до спільної площини (площини падіння пучка), які обертаються разом навколо осі променеводу. Після трьох послідовних відбиттів від дзеркал хвиля набуває початкового напрямку поширення. Спільне обертання системи дзеркал навколо осі променеводу на кут θ викликає поворот площини поляризації на виході на подвоєний кут — 2θ .

Система дзеркал встановлена у втулці 4, яка може обертатися в корпусі 5. Кут обертання втулки з дзеркалами зчитується за шкалою (не показано). Тридзеркальні обертачі площини поляризації, що використовуються в описуваному еліпсометрі-рефлектометрі, обладнані кроковими двигунами, що дозволяє автоматично встановлювати необхідний кут повороту поляризації випромінювання.

До встановлення системи дзеркал висуваються суворі вимоги, які виключають можливість відхилення пучка від осі променеводу більш ніж на $20' - 30'$. Це забезпечується юстуванням дзеркала 2 та високою точністю виготовлення деталі з дзеркалами 1 і 3, у якій кути при основі (30°) витримуються з точністю $\pm 3'$. З такою ж точністю виконується і кут між дзеркалами (120°). Дзеркала виготовляються методом гальванопластики шляхом нарощування шару міді на оправку з нержавіючої сталі, попередньо покриту шаром срібла методом хімічного осадження.

Рухоме дзеркало має напрямні поверхні, що забезпечують його переміщення у втулці 4, і оснащене гвинтами, які фіксують його положення. Положення дзеркала 2 підбирається на вимірвальній установці з лазерним пучком, що проходить уздовж осі променеводу, за мінімумом відхилення лазерного пучка при повороті втулки 10 із дзеркалом. Перед проведенням описаного вище юстування дзеркала 1, 2 і 3 повинні бути відполіровані.

Ослаблення сигналу в обертачі площини поляризації в діапазоні довжин хвиль $0,5 - 1,7$ мм становить $0,7 - 1,5$ дБ.

4.3.6. Фазозсувний пристрій (компенсатор). Для перетворення поляризації може бути використана фазозсувна секція, яка вводить певний зсув фаз між двома будь-якими ортогонально поляризованими складовими електромагнітної хвилі. Для цього вона повинна мати регульований фазовий зсув і можливість регулювання орієнтації відносно вхідного коливання.

Падаючу на таку секцію лінійно поляризовану хвилю на виході секції можна подати у вигляді:

$$E_x = \sin\varphi \sin(\omega t + \delta), \quad (4.21)$$

$$E_y = \cos\varphi \sin\omega t, \quad (4.22)$$

де δ – диференціальний фазовий зсув, а φ – кут орієнтації площини анізотропії секції відносно площини поляризації вихідного коливання $E \sin \omega t$.

Якщо на виході необхідно отримати еліптично поляризоване випромінювання з відношенням осей еліпса $\pm b/a = r = \operatorname{tg} \alpha$ та кутом поляризації β , то параметри секції φ і δ , що входять у вирази (4.21) і (4.22), а також параметри еліптично поляризованого коливання α і β повинні задовольняти таку систему рівнянь:

$$\sin 2\alpha = \sin 2\varphi \sin \delta, \quad (4.23)$$

$$\operatorname{tg} 2\beta = \operatorname{tg} 2\varphi \cos \delta. \quad (4.24)$$

Перетворювач поляризації задає напрямок обертання, співвідношення осей та орієнтацію еліпса. Тоді формули (4.23) і (4.24) дозволяють визначити орієнтацію фазозсувної секції відносно вхідного лінійно поляризованого коливання φ і диференціальний фазовий зсув δ .

У квазіоптичній радіовимірювальній апаратурі фазозсувні секції складаються з дротяної решітки з кроком, значно меншим за довжину хвилі випромінювання, та розташованого паралельно їй плоского рухомого відбивача (рис. 4.10).



Рис. 4.10. Схема (а) та фото (б) диференціальної фазозсувної секції

Падаючу на таку секцію хвилю можна розділити на дві складові: перша — поляризована в азимутальній площині, паралельній дротам решітки, друга — перпендикулярна до дротів решітки. Перша складова практично повністю відбивається від решітки, тоді як друга проходить через решітку майже без ослаблення. Далі друга складова відбивається від металевого дзеркала, знову проходить через решітку й поширюється разом із першою складовою випромінювання, відбитою від решітки. Співвідношення амплітуд цих складових визначається кутом φ між площиною коливань падаючої хвилі та азимутальною площиною, паралельною дротам і осі променевого. Диференціальний фазовий зсув δ у секції пов'язаний із відстанню d між дротяною решіткою та дзеркалом, а також із кутом падіння хвилі на секцію:

$$\delta(f) = 4\pi d \frac{f}{c} \cos\varphi, \quad (4.25)$$

де f — частота випромінювання, c — швидкість світла.

Шляхом повороту дротяної решітки навколо осі, перпендикулярної до її площини, може бути встановлений кут орієнтації фазозсувної секції φ , а шляхом переміщення відбивача — необхідний фазовий зсув δ . Варто зазначити, що вказаний кут орієнтації фазової секції φ пов'язаний з кутом повороту решітки ψ таким співвідношенням:

$$\varphi = \operatorname{atg}(sc\theta tg\psi). \quad (4.26)$$

До переваг такого перетворювача поляризації можна віднести простоту схеми та, відповідно, її реалізації. Основним недоліком описаної фазозсувної секції є неможливість незалежного регулювання коефіцієнта еліптичності та кута орієнтації: зміна кожного з параметрів $\varphi(\psi)$ і δ призводить до зміни як коефіцієнта еліптичності, так і кута орієнтації еліпса. Крім того, необхідність регулювання δ у процесі встановлення r і β створює додаткові труднощі під час роботи в частотному діапазоні.

У компенсаторі, що використовується в терагерцовому еліпсометрі, кут падіння $\varphi = 45^\circ$. Сітка встановлена таким чином, що дротини перпендикулярні до площини падіння випромінювання на площину сітки (азимут компенсатора $C = 0^\circ$). У разі проведення вимірювань за схемою еліпсометра з обертовим аналізатором кут θ між дротинами та площиною поляризації падаючого випромінювання також установлюється рівним 45° . Це забезпечує максимальну точність вимірювань для матеріалів із малими втратами.

У разі проведення вимірювань за схемою нуль-еліпсометра зазвичай кут компенсатора встановлюють рівним 45° , а кути поляризатора P та аналізатора A є змінними параметрами, що визначаються під час експерименту. Далі розглядаються особливості роботи еліпсометра, до складу якого входить компенсатор, а також похибка вимірювань при різних $\delta(f)$.

У випадку, коли азимут поляризатора $P = \pm 45^\circ$ (схема RAE), рівняння (4.1) має вигляд:

$$I(A) = 1 + \alpha \cos A + \beta \sin 2A. \quad (4.27)$$

Параметри α і β визначаються за допомогою Фур'є-аналізу з експериментально отриманої залежності $I(A)$ і пов'язані з еліпсометричними параметрами наступним чином:

$$\alpha = -\cos 2\Psi, \quad (4.28)$$

$$\beta = \sin 2\Psi \cos(\Delta - \delta). \quad (4.29)$$

З рівнянь 4.28 і 4.29 можна отримати співвідношення між експериментальними похибками $(\alpha_{err}, \beta_{err})$ та похибкою визначення еліпсометричного параметра Δ :

$$\Delta_{err} = \left| \frac{\cos(\Delta-\delta) \cdot \cos 2\Psi}{\sin(\Delta-\delta) \cdot \sin^2 2\Psi} \right| \alpha_{err} + \left| \frac{1}{\sin(\Delta-\delta) \cdot \sin 2\Psi} \right| \beta_{err} = \left| \frac{1}{\sin(\Delta-\delta)} \right| \times \left\{ \left| \frac{\cos(\Delta-\delta) \cdot \cos 2\Psi}{\sin^2 2\Psi} \right| \alpha_{err} + \left| \frac{1}{\sin 2\Psi} \right| \beta_{err} \right\}. \quad (4.30)$$

У розглянутому еліпсометрі експериментально визначені похибки α_{err} і β_{err} не перевищують 0,002 і 0,001 відповідно.

Згідно з (4.30), похибка Δ_{err} обернено пропорційна $(\Delta - \delta)$, і мінімальна похибка визначення Δ досягається, коли $(\Delta - \delta) = \pi/2$, що відповідає $\delta \rightarrow \pi/2$ для матеріалів з малими втратами ($\Delta \rightarrow 0$ або π). Таким чином, компенсатор повинен забезпечувати такий фазовий зсув $\pi/2$ у всьому робочому спектральному діапазоні.

Згідно з (4.25), фазовий зсув $\delta(f)$ пропорційний відстані d і частоті f . Завдяки регульованому відстані d компенсатор може працювати у широкому спектральному діапазоні. Відстань d встановлюється за допомогою мікрометричного гвинта з діленням шкали 2 мкм, що забезпечує точність установки фазового зсуву $\delta(f)$ не гірше $0,05^\circ$. Діапазон налаштування складає 0,01–2 мм, що дозволяє вводити фазовий зсув $\pi/2$ для будь-якої частоти в діапазоні 0,1–1 ТГц.

Однак не завжди доцільно регулювати фазовий зсув при кожній зміні частоти зондуючого випромінювання. Тому проведено дослідження установки у діапазоні частот 0,17–0,225 ТГц з фіксованим положенням компенсатора, який забезпечував фазовий зсув $\delta = \pi/2$ на частоті 0,1975 ТГц (середина спектрального інтервалу). На інших частотах фазовий зсув $\delta(f)$ відрізнявся від $\pi/2$, що враховувалося при розрахунку еліпсометричних параметрів (див. рівняння (4.27–4.29)), але приводило до збільшення похибки Δ .

На рис. 4.11 наведені залежності похибки визначення параметра Δ від частоти f та фазового зсуву $\delta(f)$ (верхня вісь) для різних значень Ψ для матеріалів з малими втратами ($\Delta \rightarrow 0$). Відомо, що якщо кут падіння достатньо далекий від

кута Брюстера ($\Psi \gg 5$), похибка визначення Δ не перевищує $0,2^\circ$ навіть при відхиленні δ більш ніж на 15° від $\pi/2$. Така точність достатня для більшості завдань.

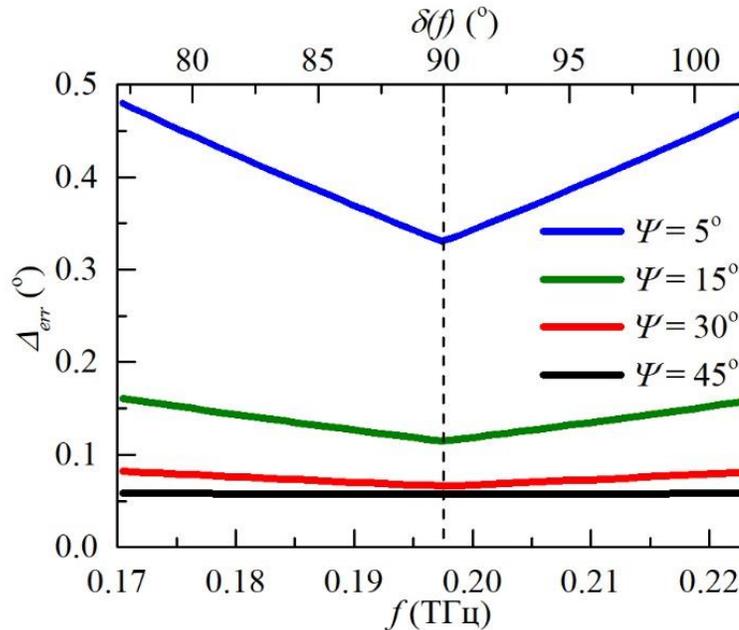


Рис. 4.11. Залежність похибки Δ_{err} від частоти f та фазового зсуву $\delta(f)$ для різних значень Ψ ($\Delta \rightarrow 0$)

Якщо досліджуваний зразок має значні втрати ($0 \ll \Delta \ll \pi$), то для кожної частоти слід налаштувати компенсатор для забезпечення максимальної точності вимірювань. Якщо ж висока точність не є критичною, можна використовувати конфігурацію RAЕ без компенсатора.

4.4. Система управління SQOTER та програмне забезпечення.

Як було написано вище, розглянутий еліпсометр-рефлектометр може використовуватися з різними джерелами випромінювання як монохроматичними, так і спектральними. Для монохроматичного і спектрального режимів роботи еліпсометра системи управління відрізняються блоком збору даних [364, 365, 367, 372-374]. У разі роботи приладу в

спектральному діапазоні 0,17-0,225\$ ТГц використовувалися штатні системи компанії Elmika для вимірювання та збору даних. Для роботи з монохроматичними джерелами (як джерела ТГц випромінювання використовувалися ЛПД або лазер), використовувалися оригінальні системи власної розробки для вимірювання та збору даних. Апаратна частина системи управління еліпсометром однакова для обох режимів. Далі розглянемо загальну блок-схему системи управління та схеми управління та збору даних для обох випадків.

Схема еліпсометра з блоком управління показана на рис. 4.12.

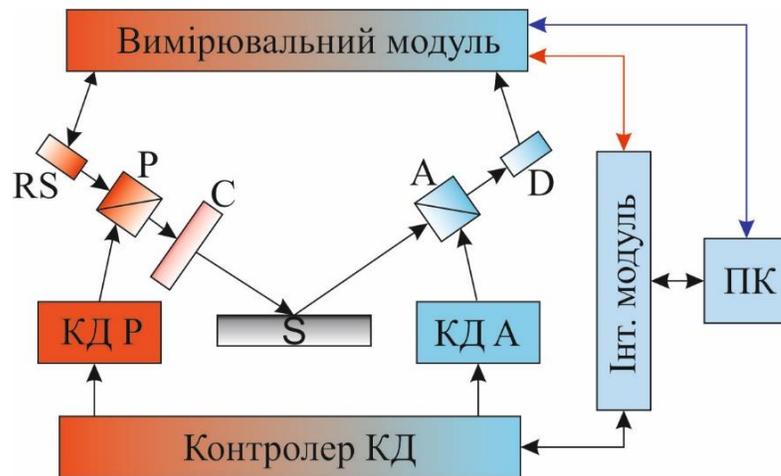


Рис. 4.12. Схема еліпсометра як об'єкта керування; RS – джерело випромінювання, P – поляризатор, C – компенсатор, S – зразок, A – аналізатор, D – детектор, КД (P, A) – крокові двигуни

Система управління еліпсометром складається з апаратної та програмної частин. До апаратної частини входять інтерфейсний блок, блок управління кроковими двигунами та вимірювальний модуль. У монохроматичному режимі управління і зчитування результатів вимірювання здійснюється через інтерфейсний модуль (вказано червоними стрілками). У разі використання генератора Elmika G4403, як вимірювальний блок служить скалярний аналізатор кіл R2400. Дані прилади підключаються безпосередньо до ПК через USB

інтерфейс (позначено синьою стрілкою). В обох випадках управління рухомими елементами еліпсометра здійснювалося за допомогою крокових двигунів, керованих контролером КД через інтерфейсний модуль. Далі більш детально розглянемо кожен з оригінальних блоків.

На рис. 4.13 і рис. 4.14 представлена схема інтерфейсного модуля, який слугує для керування підключеними до нього периферійними пристроями (блок керування КД та вимірвальний модуль) та обміну даними з ПК.

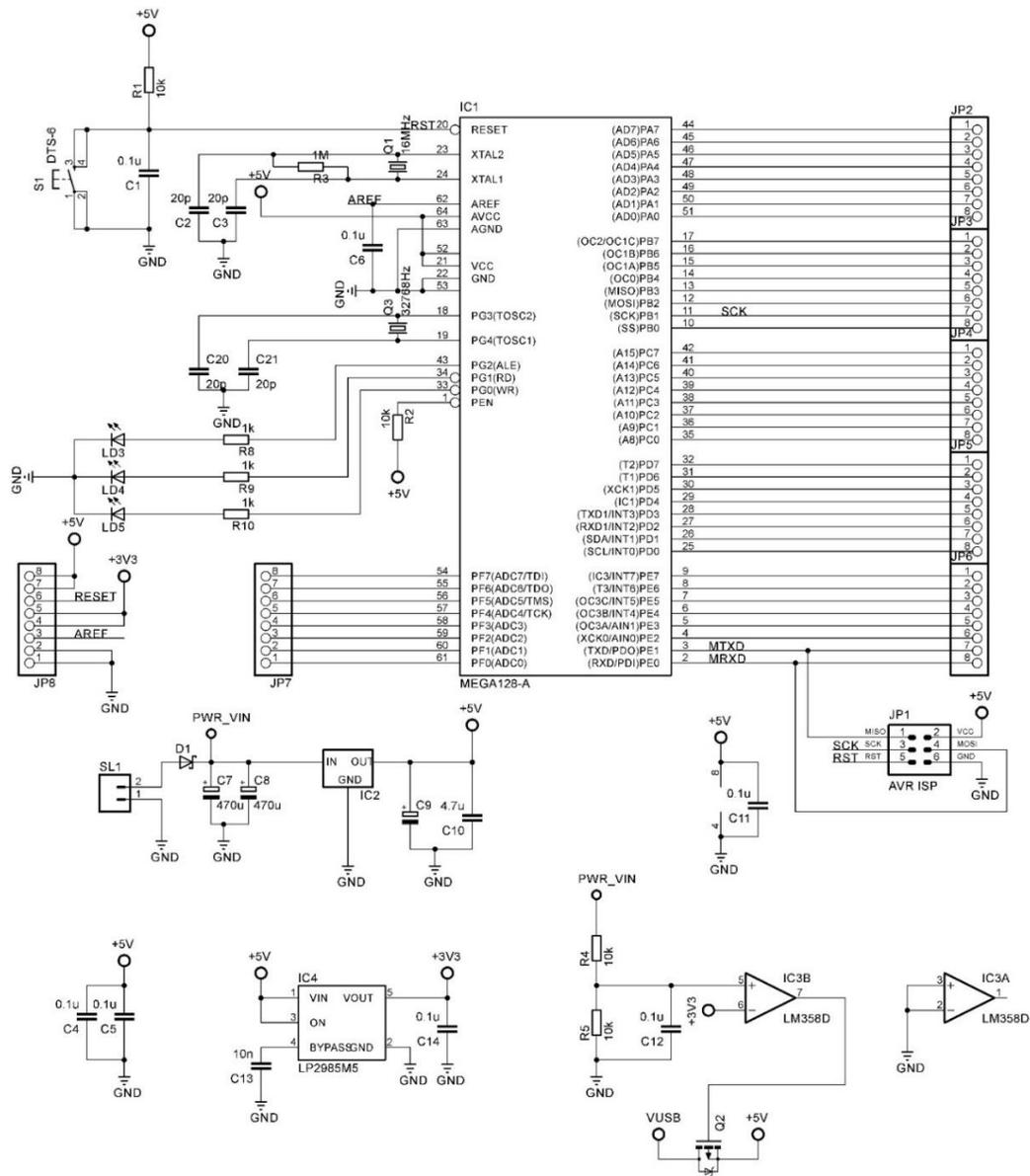


Рис. 4.13. Принципова схема інтерфейсного модуля

інтерфейсом. Обраний АЦП дозволяє проводити вимірювання з частотою до 175 кГц, а також дозволяє реєструвати сигнали в діапазоні від -10В до 10В.

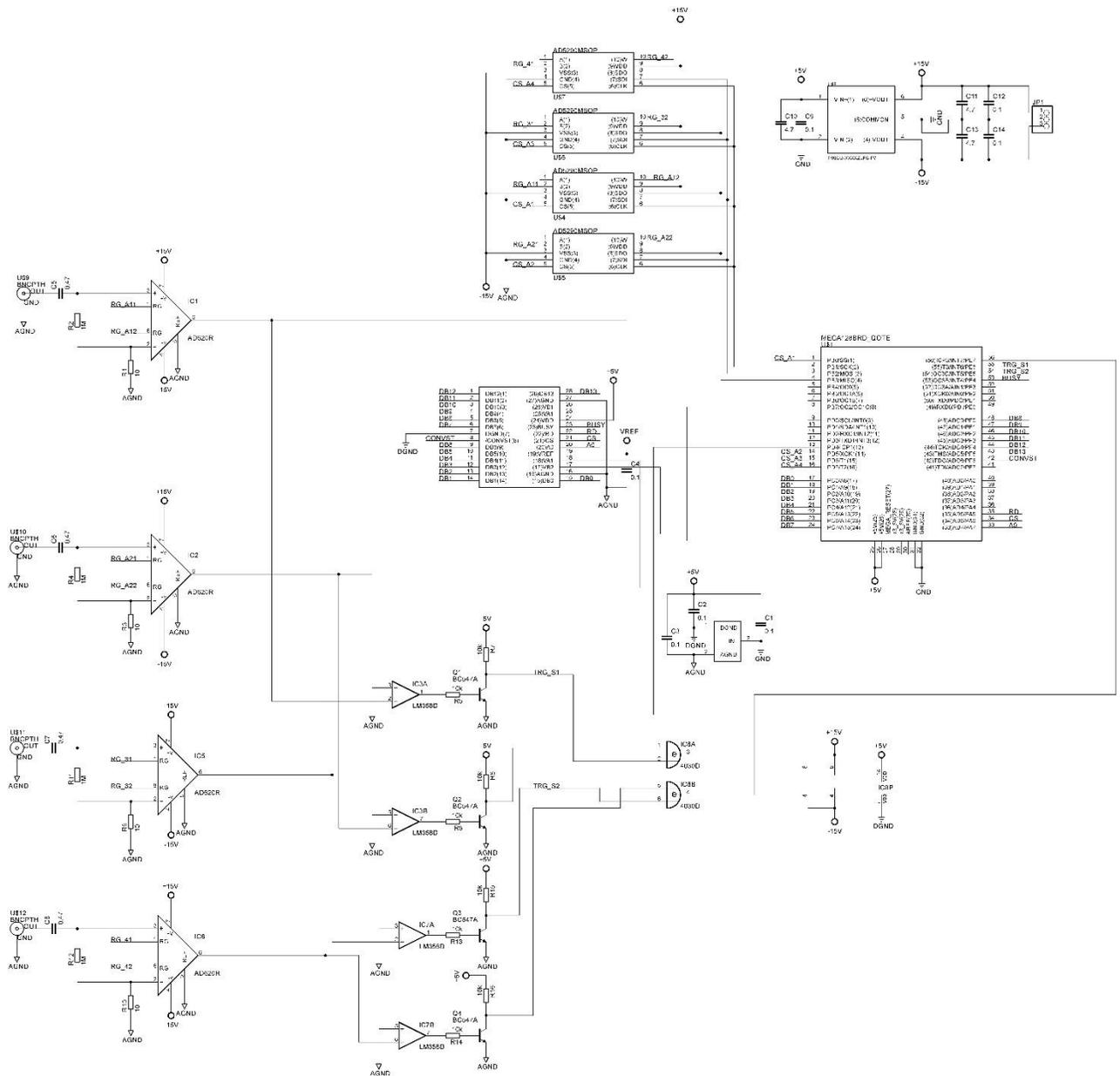


Рис. 4.15. Принципова схема вимірювального модуля

Далі розглянемо принципову схему блока керування КД. Блок керування КД складається з плати керування драйверами КД (принципова схема представлена на рис. 4.16) та плат драйверів КД (принципова схема представлена на рис. 4.17). Для розширення портів виведення на платі керування драйверами

КД використовуються зсувні регістри 74HC595. Всього передбачена можливість керування до 8-ми кроковими двигунами.

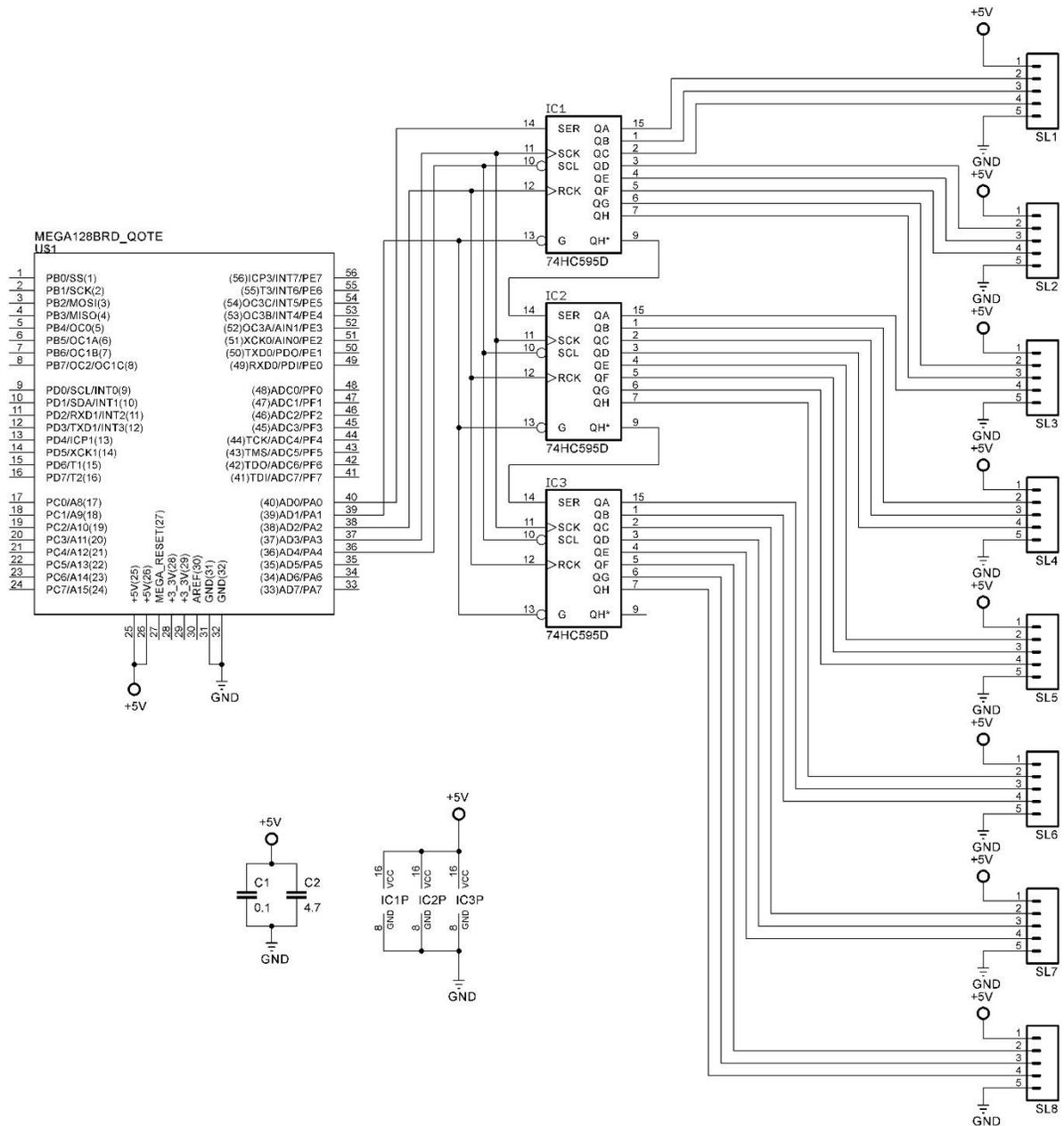


Рис. 4.16. Принципова схема плати керування драйверами КД

Принципова схема використовуваного драйвера КД представлена на рис. 4.17. Драйвер побудований на основі контролера КД LS8290. В якості Н-мостів використовувалася мікросхема L298N. На платі передбачено гальванічну

розв'язку від плати керування драйверами КД та захист від переполюсування живлення КД.

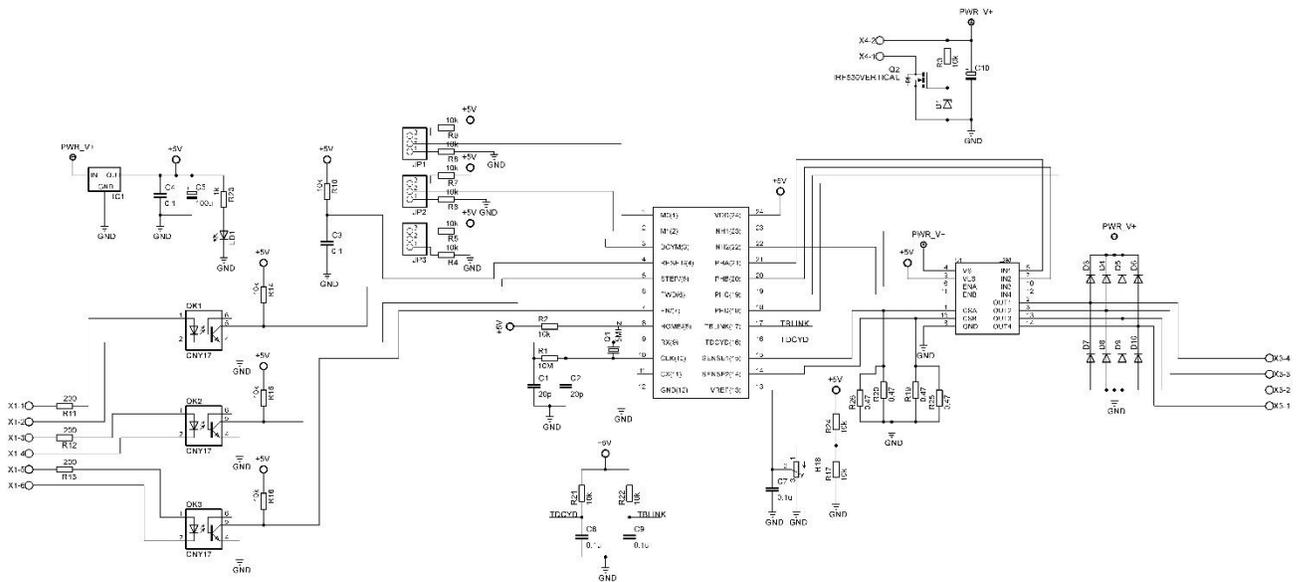


Рис. 4.17. Принципова схема використовуваного драйвера КД

Контролери КД підтримують мікрокроковий режим роботи КД, що забезпечує мінімальний крок повороту валу $\sim 0.02^\circ$, що, з урахуванням механіки елементів, дає крок позиціонування поляризатора та аналізатора $\sim 0.01^\circ$. До блока керування КД також входить блок живлення. Для керування еліпсометром було розроблено спеціальне алгоритмічне та програмне забезпечення (ПЗ). Основний цикл роботи ПЗ складається з процедури зчитування даних з АЦП та видачі команд кроковим двигунам виконати поворот поляризатора та/або аналізатора.

Як вже говорилося вище, SQOTER може проводити вимірювання в різних режимах: нуль-еліпсометр, еліпсометр з обертовим аналізатором, також реалізована можливість проведення досліджень методом узагальненої еліпсометрії.

Для вимірювань у режимі нуль-еліпсометра реалізовано алгоритм пошуку мінімуму сигналу на детекторі. Оскільки в експериментальному сигналі завжди присутня шумова компонента, стандартні методи мінімізації функцій двох

змінних у цьому випадку не працюють. Особливо ускладнює завдання той факт, що в області мінімуму відношення сигнал/шум мале, а градієнт сигналу як функція азимутів поляризатора та аналізатора практично дорівнює нулю. Отже, поблизу мінімуму ми маємо справу з випадковим полем, завдання пошуку мінімуму якого не має фізичного сенсу, і, відповідно, приймати рішення про розташування мінімуму потрібно на підставі даних, отриманих віддалік від нього.

У роботі створено алгоритм, який успішно вирішує дане завдання. Як показали теоретичні та експериментальні дослідження, мінімізована функція в околиці мінімуму близька до квадратичної. У результаті, алгоритм мінімізації складається з двох основних кроків: 1) грубий пошук околиці мінімуму, і 2) апроксимація мінімізованої функції опуклою квадратичною формою на підставі таблиці експериментальних значень на прямокутній сітці в околиці мінімуму. В якості положення гасіння приймаються координати мінімуму отриманої квадратичної форми. Експерименти показали, що даний алгоритм дозволяє знаходити положення гасіння з точністю та стабільністю, істотно кращими, ніж при ручних вимірюваннях.

Після знаходження положень гасіння у всіх чотирьох вимірювальних зонах програма обчислює значення еліпсометричних параметрів Ψ та Δ . Далі вимірювання повторюються при іншому куті падіння. При використанні режиму вимірювання RAЕ (еліпсометр з обертовим аналізатором) вимірюється залежність $I(A)$ при заданому азимуті поляризатора P (у випадку узагальненої еліпсометрії при різних P) та компенсатора C , з якої розраховуються методом Фур'є аналізу коефіцієнти α та β , а потім еліпсометричні параметри Ψ та Δ .

На підставі отриманих кутових залежностей Ψ та Δ програма розраховує значення оптичних констант у моделі чистої поверхні.

Окрім безпосереднього керування експериментом, створене ПЗ дозволяє проводити автоматичне юстирування елементів еліпсометра, вести електронний журнал експериментів тощо.

4.5. Тестування SQOTER та точність вимірювань

Для тестування SQOTER була створена спеціальна система на основі кремнієвої пластини. Кремнієві пластини ідеально підходять для тестування приладів, оскільки їхні оптичні константи добре відомі і є довідковими. Коефіцієнт відбиття системи, виміряний рефлектиметричним каналом SQOTER, порівнювався з результатами, розрахованими за даними еліпсометрії. Таким чином, SQOTER був протестований шляхом перехресної перевірки каналів.

Вимірювальна комірка, що використовується в еліпсометричному каналі, вимагає зразка особливої форми (рис. 4.18).

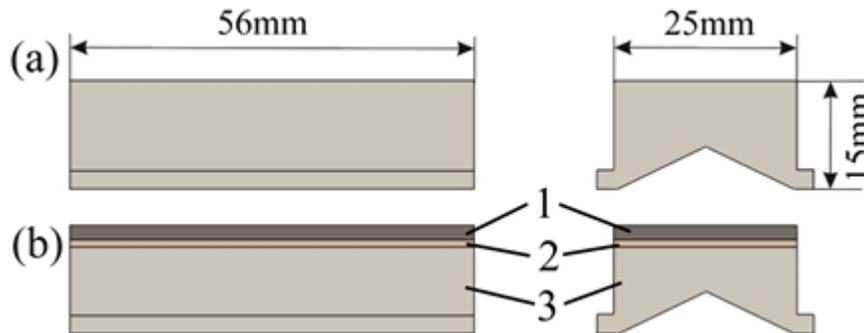


Рис. 4.18. Ескізи підкладки (а) та підкладки зі зразком (б) (1 – Si-пластина, 2 – двосторонній скотч, 3 – ебонітова підкладка)

Виготовлення такого кремнієвого зразка для тестування установки – складне та недоцільне завдання. Тому була виготовлена тришарова система (рис. 4.18 б), яка легко поміщається у вимірювальну комірку. В якості підкладки (3 на рис. 4.18 б) був обраний ебоніт, оскільки цей матеріал легко обробляється. Його коефіцієнт заломлення n_{ell} був виміряний незалежно в тому ж спектральному діапазоні

методом еліпсометрії (рис. 4.19). Показник заломлення "n" ебоніту не залежить від довжини хвилі (у використуваному спектральному діапазоні) і дорівнює 1,71, що добре узгоджується з довідковими даними [377]. Коефіцієнт поглинання у цьому спектральному діапазоні можна вважати рівним нулю. Для усунення відбиття від зворотного боку шару ебоніту йому була надана форма «ластівчиного хвоста» (рис. 4.18), що дозволяє вважати цей шар напівнескінченим.

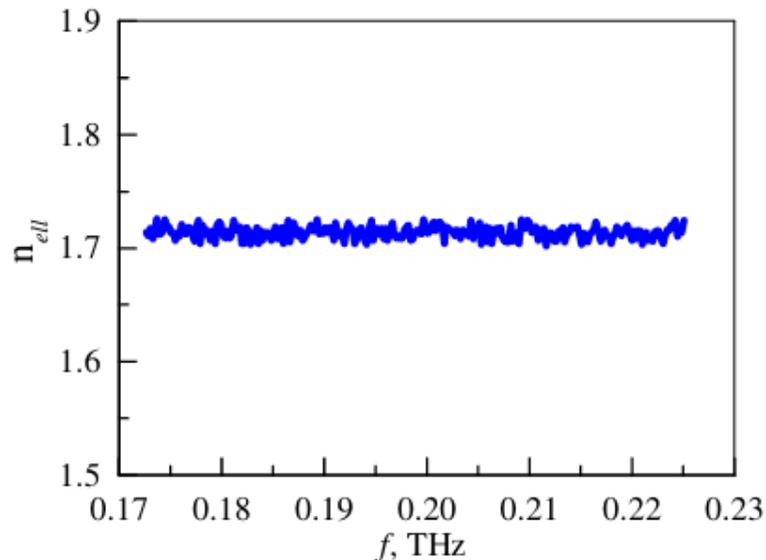


Рис. 4.19. Спектральна залежність показателя преломлення ебоніта, отриманий методом еліпсометрії

Другим шаром слугувала двостороння клейка стрічка з невідомими оптичними константами та товщиною (2 на рис. 4.18 б), до якої приклеювалася кремнієва пластина (третій шар) (1 на рис. 4.18). Тому завдання полягало у визначенні спектрів оптичних констант кремнієвої пластини та стрічки, а також їхніх товщин.

Спектри еліпсометричних параметрів вимірювалися в діапазоні частот 0,170-0,225 ТГц (рис. 4.20) і використовувалися для розрахунку показників заломлення n_{ell} у багатошаровій моделі [238] (рис. 4.21). На рис. 4.20 показані експериментальні спектри еліпсометричних параметрів (Ψ , Δ), виміряні при куті

падіння 60° (точки), та розраховані дані, отримані у двошаровій моделі (пунктирні лінії). Осциляції еліпсометричних параметрів свідчать про наявність інтерференції у Si-шарі. При розрахунку виявилось, що вплив шару двостороннього скотчу на еліпсометричні параметри менший за експериментальні похибки. Тому товщина стрічки вважалася нульовою, і для остаточного підгону використовувалася одношарова модель. Видно, що розраховані дані добре відповідають експерименту.

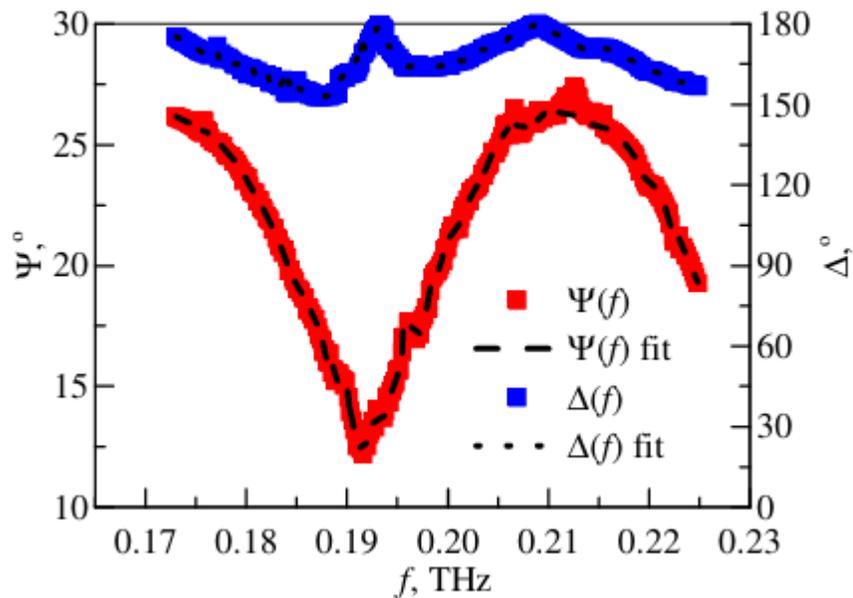


Рис. 4.20. Виміряні (точки) та розраховані (пунктирні лінії) спектри еліпсометричних параметрів (Ψ , Δ) досліджуваної системи

Спектри оптичних констант (рис. 4.21) та товщина шару Si були отримані в результаті обробки спектральних залежностей (Ψ , Δ). З графіків видно, що показник заломлення та коефіцієнт поглинання практично не залежать від довжини хвилі в межах спектрального діапазону. Середні значення показника заломлення та коефіцієнта поглинання становлять $3,40 \pm 0,005$ та $0,08 \pm 0,01$ відповідно. Це добре узгоджується з довідковими даними ($n \approx 3,4$) [15].

Коефіцієнт поглинання « k » Si варіюється в широких межах залежно від ступеня легування і, отже, не є досить надійною характеристикою для верифікації.

Значення товщини шару Si, отримане з еліпсометричних вимірювань у рамках одношарової моделі, становить $1,19 \pm 0,002$ мм, а виміряне безпосередньо мікрометром, також становить 1,19 мм. Збіг оптичних констант з довідковими даними, а розрахункової товщини – з незалежними прямими вимірюваннями свідчить про правильність вибору моделі поверхні та досить високу точність вимірювальної системи.

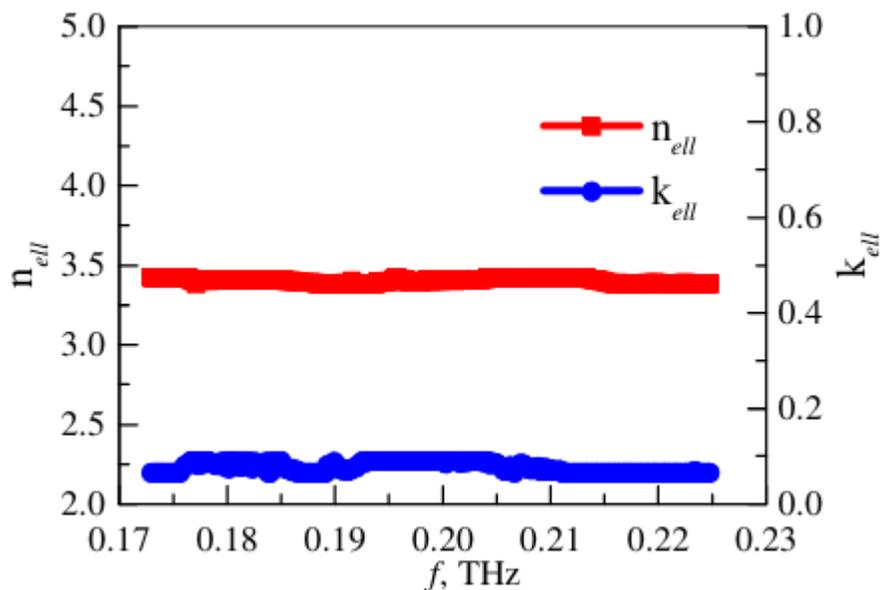


Рис. 4.21. Спектри оптичних констант кремнієвої пластини, розраховані за еліпсометричними даними в одношаровій моделі

Для подальшої перевірки коректності розрахунків оптичних констант і товщини, отриманих за допомогою еліпсометрії, коефіцієнт нормального відбиття R , розрахований за результатами еліпсометрії, порівнювався з коефіцієнтом, отриманим прямим вимірюванням (рис. 4.21). Спектр коефіцієнта нормального відбиття досліджуваної системи був розрахований за еліпсометричними даними в рамках одношарової моделі. Прямі вимірювання коефіцієнта відбиття того ж зразка проводилися при нормальному падінні.

На рис. 4.21 видно, що спектр нормального відбиття, отриманий за допомогою рефлектометрії, узгоджується зі спектром, розрахованим за допомогою еліпсометрії. Середня різниця між значеннями R , отриманими за допомогою еліпсометрії та рефлектометрії, становить менше 1,5 %.

Ці незалежні вимірювання також підтверджують високу точність SQOTER, адекватність обраної моделі поверхні, товщину кремнієвої пластини та коректність розрахунків оптичних констант.

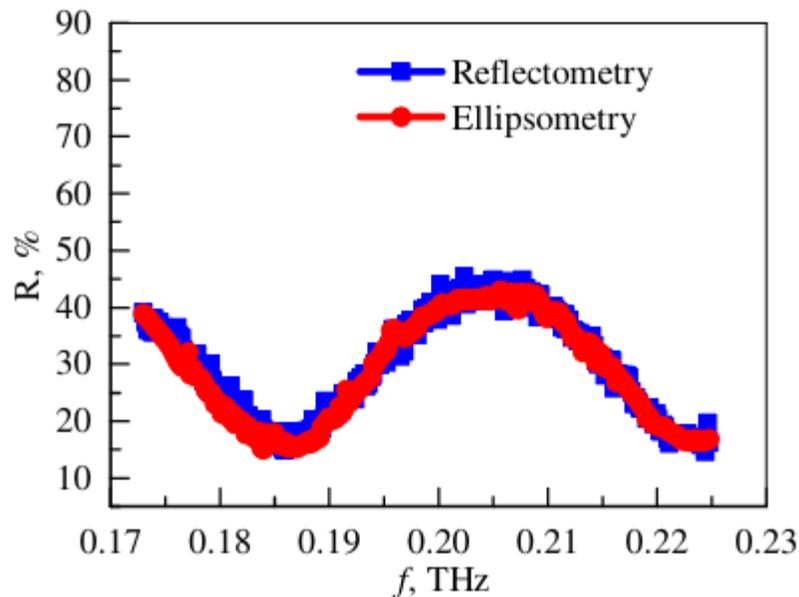


Рис. 4.21. Спектри коефіцієнта відбиття досліджуваної системи, отримані методами рефлектометрії та еліпсометрії

Досліджувалися також повторюваність і стабільність вимірювань за різних зовнішніх умов (температура, вологість, вібрації) та після кількох циклів збирання/розбирання. Усього було проведено понад 20 експериментів. Аналіз показав, що розкид результатів не перевищує $0,05^\circ$ (Ψ), $0,1^\circ$ (Δ) і 1% (R), незважаючи на такі жорсткі умови випробувань.

Джерелами похибок вимірювання оптичних констант у SQOTER є шум, нестабільність сигналу джерела та коефіцієнт стоячої хвилі. Для інтегральної оцінки похибки, пов'язаної з усіма цими факторами, проводилося сканування

плоского металевого дзеркала, встановленого замість тестового зразка. На рис. 4.22 наведено шуми джерела та детектора терагерцового випромінювання, виміряні під кутом падіння 60° із використанням металевого дзеркала як зразка (рис. 4.22). Середнє значення шуму прямує до 0, а стандартне відхилення становить $\approx 0,03$ дБ. Спектральний аналіз шуму на фіксованих частотах показав, що він некорельований, а отже, його вплив може бути компенсований усередненням за часом у процесі вимірювань.

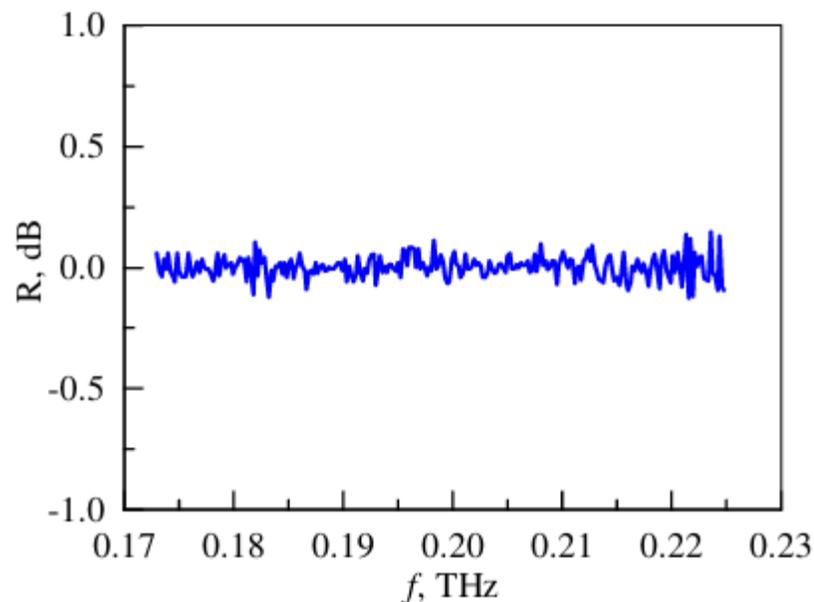


Рис. 4.22. Шум установки, виміряний як відбиття від металевого дзеркала під кутом падіння випромінювання 60°

Таким чином, можна зробити висновок, що основний внесок у інтегральну похибку вимірювань вносить нестабільність рівня сигналу ТГц джерела/детектора протягом усього часу вимірювання, тоді як зміна сигналу в процесі сканування, зумовлена коефіцієнтом стоячої хвилі установки, лише незначно перевищує рівень шуму ТГц джерела.

Під час атестації SQOTER експериментальна оцінка втрат потужності в лінії передавання та елементах еліпсометра проводилася таким чином. Перед

променевою частиною установки було встановлено калібрований вимірювальний атенюатор фірми Elmika. За його допомогою було досягнуто однакового рівня детектованого сигналу з променевою частиною та без неї в діапазоні частот 0,17...0,225 ТГц. Втрати у променевої частині становлять 7...10 дБ з урахуванням введеного розв'язувального атенюатора з коефіцієнтом ослаблення 3 дБ (4 на рис. 4.1(a)). Точність вимірювань становить $\pm 0,25$ дБ.

4.6. Приклади практичних застосувань SQOTER

SQOTER використовувався для розв'язання різноманітних наукових та промислових завдань: вивчення оптичних властивостей твердих тіл і багатошарових зразків (як ізотропних, так і анізотропних), масштабного моделювання впливу різних дефектів поверхні на еліпсометричні вимірювання, неруйнівного контролю композитів тощо. Нижче наведено деякі приклади, що ілюструють можливості нового приладу для широкого застосування.

4.5.1. Вимірювання оптичних констант твердих тіл. Зокрема, портативний спектроскопічний квазіоптичний ТГц еліпсометр є чудовим інструментом для дослідження спектрів діелектричних проникностей твердих тіл. Прилад використовувався для вимірювання оптичних констант низки матеріалів, які зазвичай застосовуються у ТГц-приладах і експериментах (тефлон, оргскло, полістирол, ебоніт, ферит). Оптичні константи n_{ell} були розраховані з експериментальних даних у наближенні чистої поверхні, що є цілком обґрунтованим для ТГц-діапазону.

Для перевірки коректності вимірювань і аналізу були обчислені коефіцієнти відбиття при нормальному падінні випромінювання з визначених оптичних констант матеріалів та порівнювалися з безпосередньо виміряними. Це надійний метод перевірки, оскільки еліпсометрія та рефлектометрія ґрунтуються на різних фізичних принципах, і їхні результати є незалежними.

Результати для тефлону, оргскла та полістиролу наведені на рис. 4.23. Із рис. 4.23 а) видно, що показники заломлення всіх трьох матеріалів залишаються сталими в цьому спектральному діапазоні. Це підтверджує коректність вимірювань методом спектральної еліпсометрії, оскільки ці матеріали є прозорими в зазначеному діапазоні. Середні значення показників заломлення для всіх трьох матеріалів збігаються з довідковими даними [377].

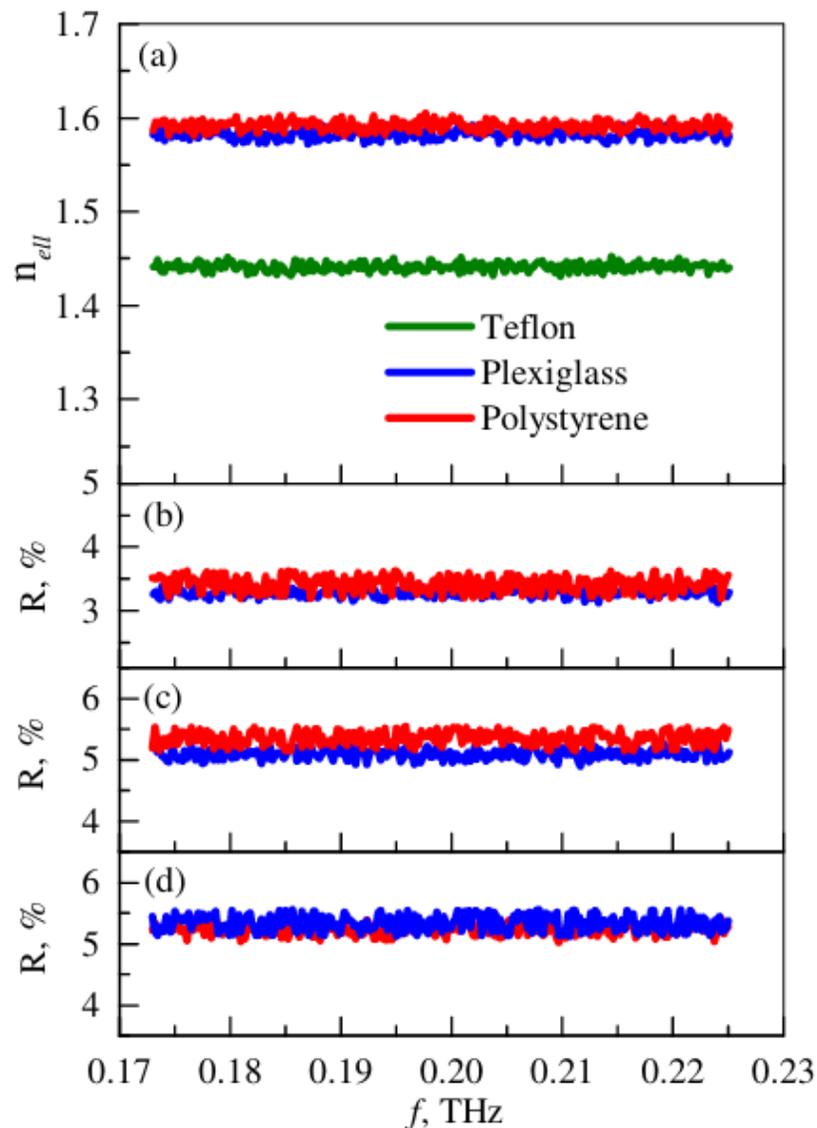


Рис. 4.23. Показники заломлення $n_{ell}(f)$ тефлону, оргскла та полістиролу, розраховані за даними еліпсометрії (а); розраховані (синя лінія) та виміряні (червона лінія) спектри відбиття тефлону (b), оргскла (c) та полістиролу (d)

На рис. 12(b)–(d) наведено виміряні спектри коефіцієнта відбиття при нормальному падінні випромінювання та розраховані за даними еліпсометрії. Для всіх трьох матеріалів результати еліпсометрії та рефлектометрії збігаються з точністю близько 1%. Це підтверджує коректність вимірювань як за допомогою еліпсометрії, так і рефлектометрії.

4.5.2. Неруйнівний контроль композитів. Одним із практичних застосувань SQOTER стало його використання для неруйнівного безконтактного експрес-контролю забруднень поверхні вуглепластиків (CFRP) кремнієвою змазкою на основі силікону.

У процесі формування композитних панелей застосовуються роздільні змазки, що містять силікон. Після формування концентрація кремнію на поверхні CFRP може становити від 5 до 20 ат.% Si залежно від кількості циклів формування та концентрації роздільної змазки. Силікон може проникати на глибину до 200 нм у матрицю панелі CFRP. Силіконове забруднення є неоднорідним по поверхні, тому бажано визначати його розподіл вимірювальним приладом. Таке забруднення поверхні CFRP може знижувати адгезію будь-якого покриття чи клею залежно від концентрації Si і, таким чином, перешкоджати ефективному процесу склеювання. З цієї причини необхідні процеси попередньої обробки для зниження концентрації Si до максимально допустимого рівня 2,5% після активації.

Вуглепластик складається з трьох шарів, кожен із яких містить 48 шарів вуглецевого волокна, просочених епоксидною смолою. Волокна другого шару розташовані перпендикулярно до волокон першого та третього шарів [14].

Було досліджено три зразки вуглепластику. Кожен зі зразків розрізали на дві частини. У кожній парі одна частина використовувалася як контрольний зразок, а інша забруднювалася кремнієвою змазкою. Після забруднення концентрація Si на поверхні вуглепластику становила 5, 10 і 20 ат.%. Через свою структуру вуглепластик має високу анізотропію оптичних властивостей, тому

для виявлення забруднення було застосовано метод узагальненої еліпсометрії [238].

Для стислості тут наведено лише еліпсометричні параметри $\Psi_{pp}(\theta)$ при частоті зондуючого випромінювання 0,14 ТГц. Цього достатньо, щоб підтвердити ефективність SQOTER для експрес-контролю забруднення поверхні вуглепластику кремнієвою змазкою. Для зручності наведено різницю $\delta\Psi_{pp}(\theta) = \Psi_{pp}^0(\theta) - \Psi_{pp}^C(\theta)$ на рис. 4.24 для всіх трьох пар зразків, де верхні індекси «0» та «С» відповідають вихідному та забрудненому зразкам.

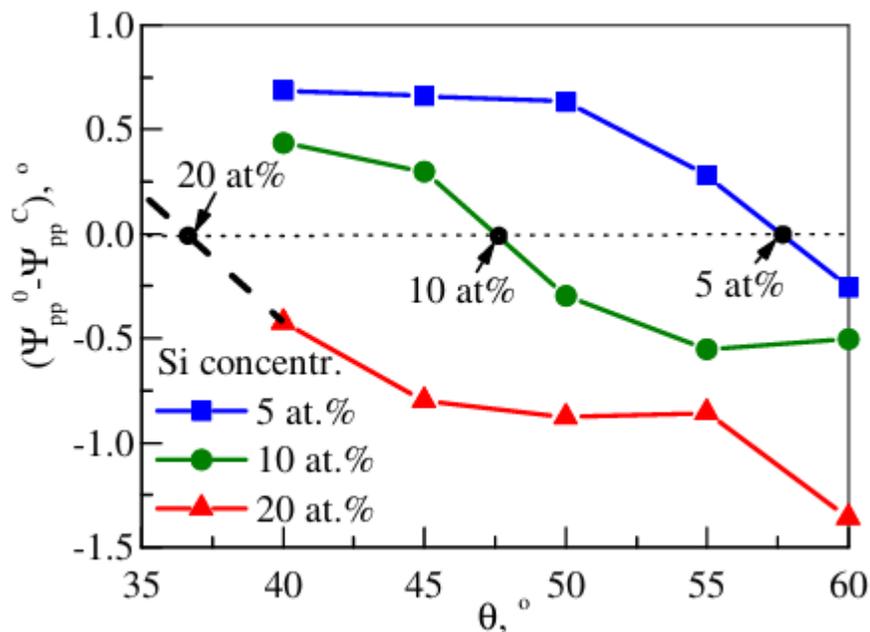


Рис. 4.24. Кутова залежність різниці еліпсометричних параметрів Ψ_{pp} вихідних і забруднених Si пластин вуглепластику для різних концентрацій Si

З рис. 4.24 видно, що диференційні криві монотонно зміщуються зі зростанням концентрації у бік менших кутів падіння. Особливу увагу слід звернути на точку $\delta\Psi_{pp}(\theta) = 0$ (позначену на рисунку чорними точками), яка зміщується в бік малих кутів падіння зі зростанням концентрації Si. А саме, крива 5% перетинає нульовий рівень при куті падіння 58° , крива 10% — при куті приблизно $47,5^\circ$. Якщо екстраполювати криву 20% (екстрапольована частина показана пунктирною лінією), вона перетне нульовий рівень при куті близько 37°

або навіть менше. Це означає, що, наприклад, відхилення диференційної кривої від нуля можна використовувати для виявлення присутності Si, а за зміщенням нульової точки — визначати його концентрацію.

Таким чином, еліпсометрія є чутливою до домішок кремнію на поверхні пластин із вуглепластику й може бути використана для їх виявлення, а при відповідному калібруванні - для визначення їх концентрації. Завдяки компактності та мобільності SQOTER може застосовуватися для неруйнівного експрес-контролю вуглепластику в процесі його виготовлення.

Висновки розділу 4

1. У розділі описано новий прилад: портативний спектроскопічний еліпсометр-рефлектометр на основі порожнистого діелектричного променеводу діаметром 20 мм як лінії передачі та КО-компонентів на його основі. Сверхширокосмугова КО-лінія передачі забезпечує роботу установки в діапазоні частот 0,1...1 ТГц. Для довших хвиль необхідно використовувати ПДЛ більшого діаметра. Для коротших хвиль слід застосовувати довшу лінію передачі КО для кращої фільтрації вищих мод.

2. Описано особливості вимірювань за допомогою SQOTER, проведено оцінку точності вимірювань ($\Psi \sim 0,05^\circ$, $\Delta \sim 0,1^\circ$). Еліпсометр використовує конфігурацію обертового аналізатора з компенсатором, що дозволяє визначати всі параметри Стокса. Також реалізовано можливість використання SQOTER як нуль-еліпсометра.

3. Для тестування установки та її окремих компонентів у діапазоні частот 0,1...1 ТГц як джерела випромінювання використовувалися лавинний діод, HCN-лазер та генератори на основі ЛЗХ. Для перевірки SQOTER була створена спеціальна двошарова система на основі кремнієвої пластини. Експериментальна перевірка проводилася шляхом перехресної перевірки результатів обох каналів, а також шляхом порівняння їх з еталонними даними та результатами незалежних вимірювань. Усі результати добре узгоджуються між собою.

4. SQOTER показав себе зручним приладом для різних наукових та промислових застосувань. Його суттєвою перевагою є компактність і мала вага (у порівнянні з відомими аналогами), при цьому він поєднує два незалежні методи вимірювань. Всі компоненти лінії передачі поміщаються в кейс, а їхня загальна вага не перевищує 15 кг. Установка легко збирається/розбирається і може бути інтегрована в інше обладнання, що важливо для промислового застосування.

РОЗДІЛ 5

МАСШТАБНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ЛОКАЛІЗОВАНИХ ДЕФЕКТІВ РІЗНОГО ТИПУ НА ДАНІ ЕЛІПСОМЕТРІЇ

У цьому розділі наведено результати масштабного моделювання впливу дефектів різного типу та розмірів, характерних для поверхні зразків дисперсійно-зміцненого сплаву Cu–Cr–Zr та вольфраму (W), які піддавалися іонному розпиленню, на результати еліпсометричного експерименту в оптичному діапазоні. Основна мета проведеної роботи полягає у дослідженні впливу дефектів різних типів (включення вторинних фаз, блистеринг, ямки, межі зерен тощо) на дані еліпсометрії методом терагерцового масштабного моделювання.

Для масштабного моделювання було використано терагерцовий еліпсометр, який працює як у монохроматичному режимі (робоча довжина хвилі $\lambda = 2,14$ мм), так і в спектральному діапазоні 0,17–0,22 ТГц. Такі великі робочі довжини хвиль дають змогу формувати на поверхні дефекти заданої форми та розмірів у міліметровому масштабі й досліджувати їхній вплив на еліпсометричні параметри.

У розділі наведено результати систематичних досліджень впливу локалізованих дефектів різних типів на поверхні матеріалу з сильним поглинанням на дані еліпсометрії. Розміри дефектів варіювалися в діапазоні $0,2\lambda \dots 2\lambda$. Отримані результати повністю підтверджують коректність моделі шорсткості, запропонованої в попередньому розділі.

Основні результати розділу опубліковано в роботах [378–383].

5.1. Масштабне моделювання впливу локалізованих дефектів у вигляді паралелепіпеда на дані еліпсометрії та рефлектометрії

У цьому підрозділі представлені результати систематичних досліджень

масштабного моделювання впливу дефектів у вигляді паралелепіпеда різних розмірів на поверхні фериту (за оптичними параметрами - аналог функціональних металів) - матеріалу з сильним поглинанням - на дані терагерцової еліпсометрії. Далі розглянемо досліджувані зразки.

5.1.1. Модельні зразки. Матеріалом зразків для дослідження в цій роботі слугував ферит марки Ersos №87. Вибір матеріалу пов'язаний із тим, що його оптичні властивості (див. розділ 4) у робочому терагерцовому спектральному діапазоні близькі до властивостей металів в оптичному діапазоні.

Зразки представляли собою пластини розміром 50×22 мм² (при діаметрі плями випромінювання на зразку 20 мм). У центрі пластини розташовувався дефект у вигляді паралелепіпеда з варійованими параметрами a , b , d (рис. 5.1).

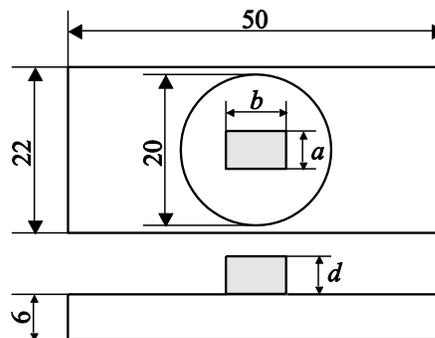


Рис. 5.1. Схематичне зображення модельних зразків

5.1.2. Експериментальні результати. На рис. 5.2–5.4 представлені результати систематичних досліджень впливу дефектів у вигляді паралелепіпедів різних розмірів на поверхні матеріалу з сильним поглинанням на дані терагерцової еліпсометрії. Наведені залежності еліпсометричних параметрів Ψ та Δ від кута падіння зондувального випромінювання.

Розміри дефекту наведено у форматі $a \times b \times d$ мм³ (рис. 5.1). Довжина хвилі зондувального випромінювання — $\lambda = 2,14$ мм (0,14 ТГц). Кожна крива отримана для зразка з дефектом, що має задані геометричні розміри a , b та d .

На рис. 5.2 наведені кутові залежності еліпсометричних параметрів для серії зразків із дефектами однакової товщини ($d = 4$ мм), при цьому змінювалися лише розміри a і b . «Чиста поверхня» на рисунках означає, що крива відповідає зразку без дефекту.

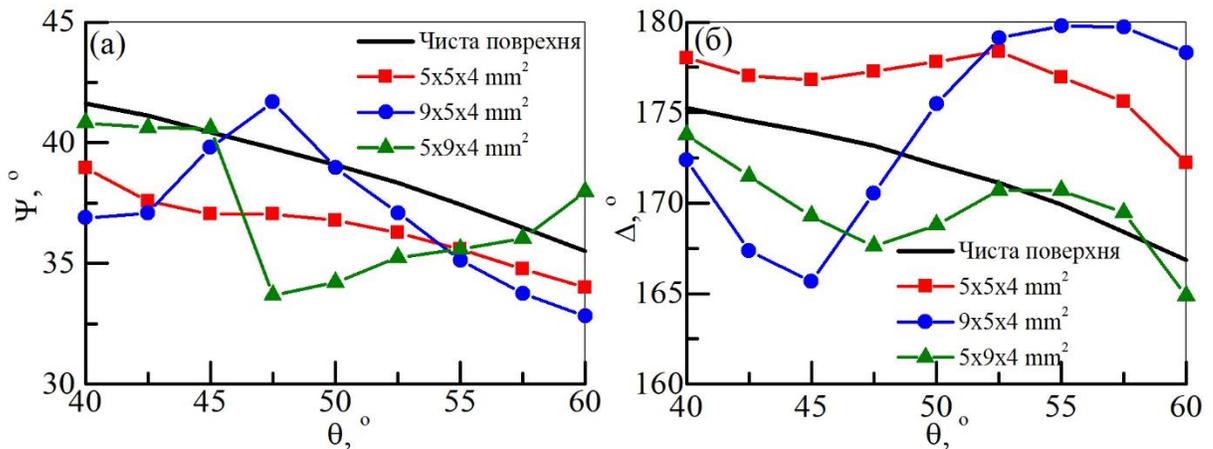


Рис. 5.2. Залежності еліпсометричних параметрів Ψ та Δ від кута падіння випромінювання для чистої поверхні фериту та для поверхні з дефектами різних розмірів і однакової товщини

З рис. 5.2 очевидно, що вплив локалізованого дефекту, розмір якого перевищує довжину хвилі у кілька разів, на еліпсометричні параметри Ψ та Δ є значним і нетривіальним: наявність на поверхні прямокутного дефекту розміром $9 \times 5 \times 4 \text{ mm}^3$ або $5 \times 9 \times 4 \text{ mm}^3$ призводить до якісної зміни характеру кутових залежностей $\Psi(\theta)$ та $\Delta(\theta)$ порівняно із залежностями для «чистої поверхні» та зразка з дефектом розмірами $5 \times 5 \times 4 \text{ mm}^3$. Залежність $\Psi(\theta)$ у цьому випадку не має мінімуму, а $\Delta(\theta)$ стає суттєво немонотонною. Такий характер «некласичності» спостерігався раніше для зразків міді з локалізованими дефектами при їх дослідженні методами оптичної еліпсометрії (див. розділ 3).

Таким чином, отримано підтвердження моделі, запропонованої в розділі 3, відповідно до якої виявлений у них «некласичний» хід кутових залежностей еліпсометричних параметрів може бути пов'язаний із наявністю локалізованих

дефектів, розмір яких у кілька разів перевищує довжину хвилі зондувального випромінювання.

Як видно з рис. 5.2, вплив подібних дефектів є не лише значним, а й нетривіальним. Наприклад, поворот зразка з дефектом розмірами $9 \times 5 \times 4 \text{ мм}^3$ на 90° ($5 \times 9 \times 4 \text{ мм}^3$) у площині зразка якісно змінює хід залежностей $\Psi(\theta)$ та $\Delta(\theta)$, причому, як показали експерименти, характер змін буде іншим для інших лінійних розмірів дефекту. Більше того, виявляється, що орієнтація дефекту може впливати більше, ніж зміна його розмірів.

При цьому, незважаючи на сильний якісний вплив дефекту на хід залежностей $\Psi(\theta)$ та $\Delta(\theta)$, вони кількісно залишаються близькими до відповідних залежностей для чистої поверхні або навіть осцилюють відносно них. Це дало підставу припустити, що при зменшенні дефекту, починаючи з певного критичного розміру, він може перестати бути «видимим» для еліпсометрії.

Для зменшення кількості параметрів на даному етапі досліджувався зразок розміром $a = 5 \text{ мм}$, $b = 5 \text{ мм}$, товщина якого поступово зменшувалася ($d = 4$; $d = 2,5$; $d = 1,4 \text{ мм}$). Залежності $\Psi(\theta)$ та $\Delta(\theta)$ для зразків із локалізованими дефектами із зазначеними товщинами наведені на рис. 5.3.

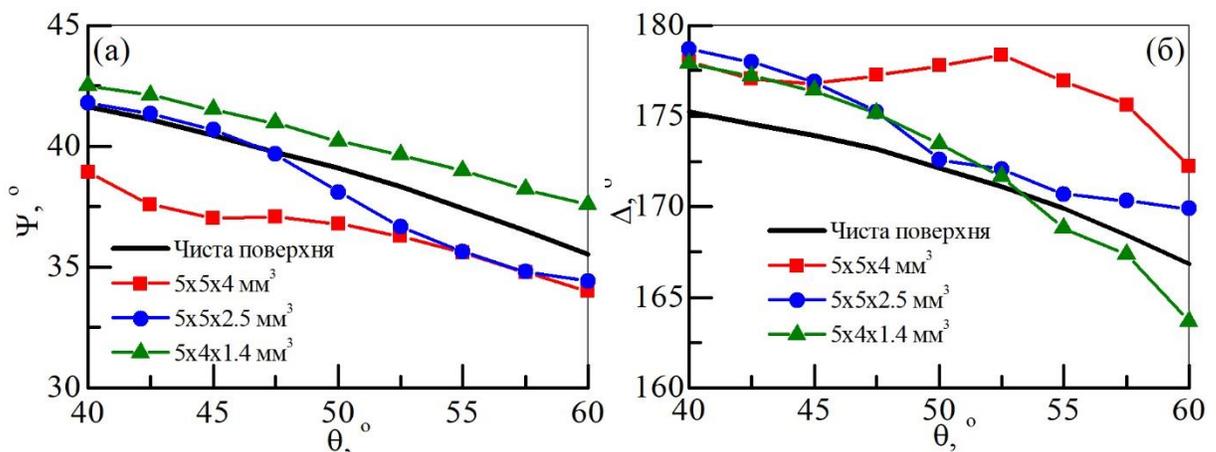


Рис. 5.3. Залежності Ψ та Δ від кута падіння випромінювання для зразків фериту з дефектами розмірами $5 \times 5 \text{ мм}^2$ різної товщини

Видно, що, незважаючи на «непередбачуваний» характер зміни ходу

кривих, зі зменшенням товщини дефекту вони в середньому наближаються до залежностей для зразка з чистою поверхнею. Так, уже при товщині дефекту 1,4 мм криві стають якісно «класичними», а за абсолютними значеннями близькими до чистої поверхні.

На рис. 5.4 показано результати подальшого зменшення розмірів дефекту. У зв'язку зі складнощами механічної обробки фериту не вдалося отримати зразок розміром $5 \times 5 \text{ мм}^2$ з товщиною менше 1,4 мм, тому більш тонкі дефекти мали менші розміри також у площині зразка. З рис. 5.4 видно, що подальше зменшення дефекту призводить до монотонного наближення залежностей $\Psi(\theta)$ та $\Delta(\theta)$ до чистої поверхні. Більше того, наявність дефекту з характерними розмірами $1,5 \times 1 \times 0,4 \text{ мм}^3$ (але неправильної форми) спричинила відхилення від чистої поверхні на частки градуса у всьому діапазоні кутів падіння випромінювання, що вже досить близько до точності еліпсометра.

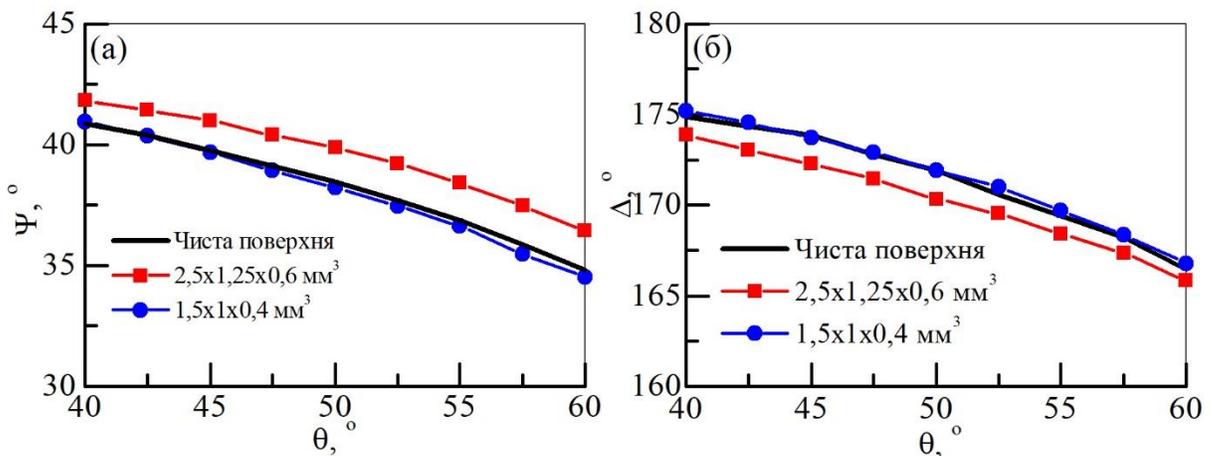


Рис. 5.4. Залежності Ψ та Δ від кута падіння випромінювання для зразків фериту з дефектами розмірами $2,5 \times 1,25 \times 0,6 \text{ мм}^3$ та $1,5 \times 1 \times 0,4 \text{ мм}^3$

З іншого боку, дефект розмірами $1,5 \times 1 \times 0,4 \text{ мм}^3$ все ще порівнянний із довжиною хвилі зондувального випромінювання, тому було проведено пряме вимірювання коефіцієнта відбиття даного зразка. Виявилось, що коефіцієнт відбиття R для нього склав 57%, що на 6% менше, ніж у зразка з чистою поверхнею (63%). При цьому коефіцієнт відбиття, розрахований за даними

еліпсометрії, склав 62,5%, що практично збігається з коефіцієнтом відбиття зразка без дефектів, отриманим за допомогою рефлектометрії.

Таким чином, отримано підтвердження моделі, відповідно до якої локалізовані дефекти, розміри яких трохи менші за довжину хвилі зондувального випромінювання, стають «невидимими» для еліпсометрії, хоча через розсіювання вони все ще впливають на результати рефлектометрії.

Також у цій роботі було проведено дослідження впливу локалізованих дефектів у вигляді паралелепіпеда у спектральному діапазоні 175–225 ГГц. Це дослідження дозволяє більш плавно змінювати співвідношення довжини хвилі випромінювання до розмірів дефекту на поверхні зразка, тим самим проводити детальніший аналіз впливу дефектів різного типу на дані еліпсометрії та підбирати адекватні моделі для обробки еліпсометричних даних, отриманих для шорстких поверхонь.

5.1.3. Вплив локалізованих дефектів у вигляді паралелепіпеда на еліпсометричні параметри у спектральному діапазоні 175–225 ГГц. Як і в попередньому дослідженні, зразки були виготовлені з MnZn-фериту (Ercos N87), оскільки його оптичні константи в суб-ТГц діапазоні близькі до типових констант металів у видимому діапазоні. Спектральні залежності оптичних констант та коефіцієнту відбиття, отримані за допомогою еліпсометрії та рефлектометрії, наведено на рис. 5.5. Зразки являли собою товсту пластину фериту, на якій розташовувався дефект у формі паралелепіпеда різного розміру.

На рис. 5.6 показано спектральні залежності еліпсометричних параметрів $\Psi(f)$ і $\Delta(f)$ для чистої поверхні фериту та для поверхні з дефектами розмірами $2 \times 1,5 \times 0,3$ мм та $2 \times 2 \times 1,5$ мм, розташованих у центрі зразка (розміри надалі наведено у такому порядку: довжина \times ширина \times висота). Розміри дефектів обиралися так, щоб висота більшого була близькою до довжини хвилі, а висота меншого — меншою за довжину хвилі випромінювання.

Видно, що у високочастотній області всі три залежності (рис. 5.6а)

відрізняються не лише кількісно, а й якісно. Зі зменшенням частоти залежності збігаються з $\Psi(f)$ для зразка без дефекту. Для меншого дефекту залежність $\Psi(f)$ збігається з бездефектною, починаючи з 0,19 ТГц (висота дефекту більш ніж у п'ять разів менша за довжину хвилі). Для більшого дефекту $\Psi(f)$ також наближається до $\Psi(f)$ для бездефектної поверхні, але повільніше.

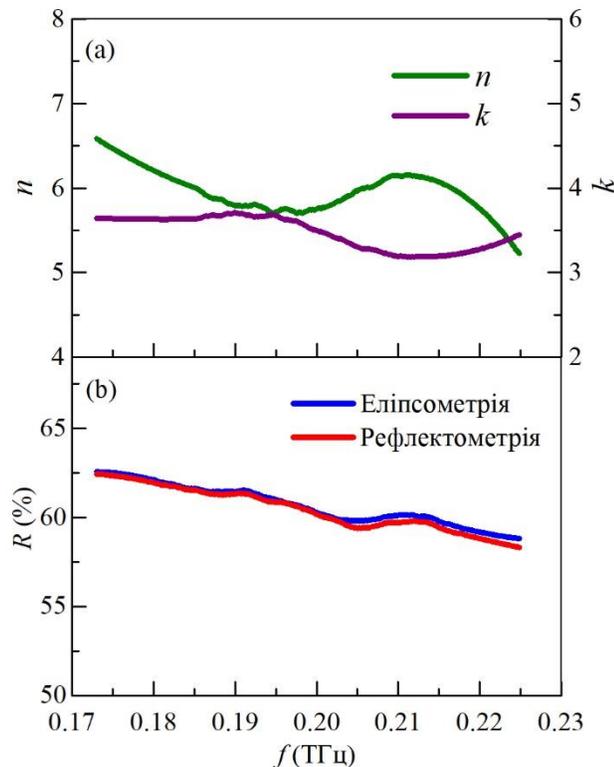


Рис. 5.5. Спектри оптичних констант $n(f)$ та $k(f)$ фериту Erco N87, розрахованих за даними еліпсометрії (а), та розраховані та виміряні спектри коефіцієнтів відбиття (б)

На рис. 5.6b показано, що залежність $\Delta(f)$ для поверхні з великим дефектом якісно відрізняється від поверхні без дефектів (хоча вони кількісно дуже близькі в деяких частинах спектра). Для невеликого дефекту ці залежності відрізняються лише кількісно (різниця становить приблизно 1° у всьому спектральному діапазоні). Крім того, з рис. 5.6b можна зробити висновок, що параметр Δ більш чутливий до такого роду дефектів на поверхні металів, ніж Ψ .

Також для всіх трьох зразків були виміряні спектри коефіцієнтів відбиття

$R(f)$ при нормальному падінні. Ці результати наведено на рис. 5.7 разом із спектрами коефіцієнтів відбиття при нормальному куті падіння, розрахованими за даними еліпсометрії (рис. 5.6) у моделі чистої поверхні. Видно, що результати рефлектометрії сильно залежать від розміру дефекту. У той же час результати еліпсометрії практично не залежать від розміру дефекту і всі якісно відповідають результатам рефлектометрії для зразка без дефектів.

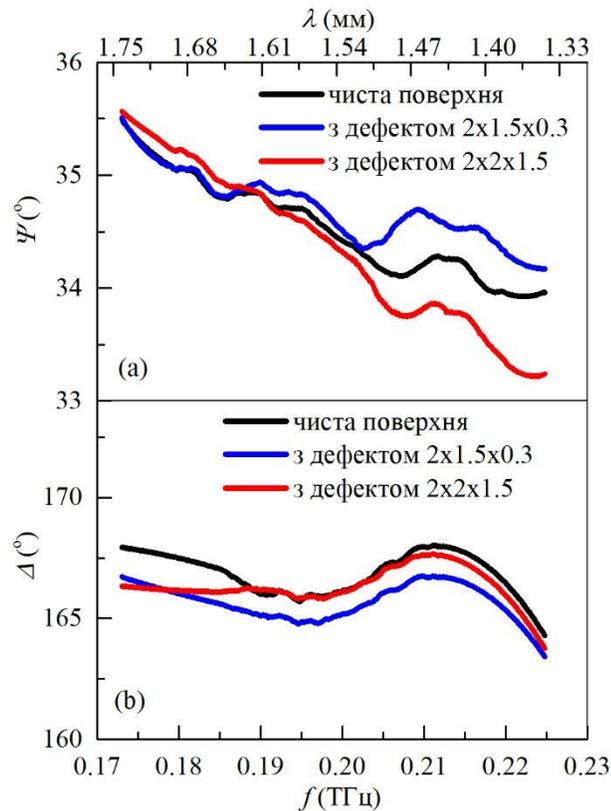


Рис. 5.6. Спектральні залежності еліпсометричних параметрів Ψ (a) і Δ (b) для зразка без дефектів і зразків з дефектами різних розмірів

Таким чином, як і в багатокуткових дослідженнях, еліпсометрія не «бачить» локалізований дефект (принаймні даного типу), якщо його розмір менший за певне значення залежно від довжини хвилі, хоча рефлектометрія надзвичайно чутлива до цього. Це пояснюється тим, що ці методи засновані на різних фізичних явищах. На відміну від рефлектометрії, еліпсометрія вимірює зміну стану поляризації, а не загальну інтенсивність сигналу. Відповідно, він набагато

менш чутливий до розсіювання випромінення на локалізованих дефектах, ніж рефлектометрия. Очевидно, що співвідношення розміру дефекту та довжини хвилі є критичним параметром.

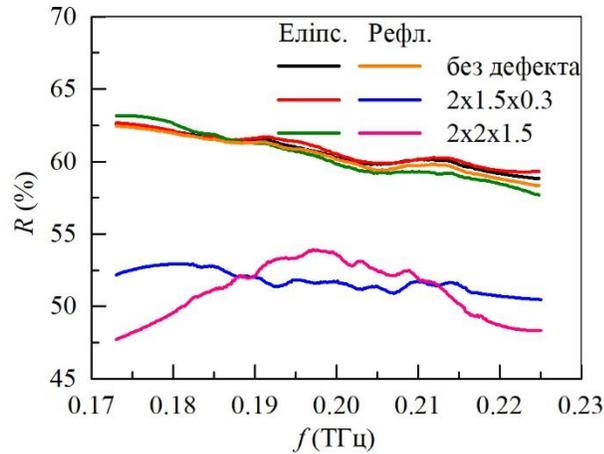


Рис. 5.7. Безпосередньо виміряні та обчислені за результатами еліпсометрії спектральні залежності коефіцієнта відбиття $R(f)$ при нормальному куті падіння для бездефектного зразка та двох зразків з дефектами різних розмірів

З вищесказаного можна зробити висновок, що якщо дефект менший за певну частку довжини хвилі, еліпсометрія більш чутлива до фізичних параметрів матеріалу, ніж до структури поверхні. Зокрема, це також підтверджує моделі шорсткості, запропоновані вище.

Сумісне використання еліпсометрії та рефлектометрії, є досить поширеним і добре перевіреним експериментальним підходом. У деяких випадках навіть рекомендується включати виміряний коефіцієнт відбиття за допомогою рефлектометрії до функції нев'язки під час обробки експериментальних результатів еліпсометрії [238]. Отримані результати, показують, що еліпсометрія та рефлектометрия повинні використовуватися разом як доповнюючі методи з великою обережністю.

Загалом, терагерцова еліпсометрія може бути використана для вивчення різних типів поверхневих структур, що зазвичай дуже складно або неможливо для оптичної еліпсометрії.

5.2. Вплив дефекту типу «ямка» на дані суб-ТГц еліпсометрії

У підрозділі вище було проведено дослідження впливу дефекту у вигляді паралелепіпеда за допомогою масштабного моделювання на квазіоптичному еліпсометрії з робочою довжиною хвилі 2,14 мм. Така відносно велика довжина хвилі дозволяє створювати на поверхні дефекти міліметрового рівня, а отримані результати застосовувати в оптичному діапазоні завдяки лінійності рівнянь Максвелла.

Однак для повноти картини необхідно з'ясувати, яким чином впливають заглиблення (ямки) на еліпсометричні параметри. Цей підрозділ є продовженням дослідження впливу локалізованих дефектів різного типу на дані еліпсометрії та присвячений вивченню впливу локалізованого дефекту типу «ямка» на еліпсометричні параметри.

5.2.1. Модельні зразки. Як і в попередніх дослідженнях, для моделювання дефектної поверхні металу використовувався ферит фірми Ercos No87, оскільки його оптичні константи в субміліметровому діапазоні близькі до оптичних констант металів в оптичному діапазоні.

Для моделювання впливу «ямки» з різними геометричними розмірами на еліпсометричні параметри в центрі феритового зразка створювалося заглиблення заданих розмірів (рис. 5.8).

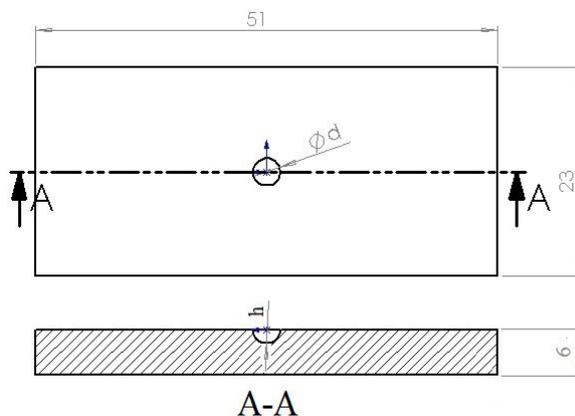


Рис. 5.8. Ескіз зразка з позначенням змінюваних параметрів «ямки» d та h

Розмір зразка становив 51×23 мм (при розмірі пучка по вертикалі 20 мм) та товщиною 6 мм. Для виявлення особливостей впливу «ямок» різних розмірів на кутові залежності еліпсометричних параметрів у роботі були досліджені зразки з наступними розмірами дефектів ($d \times h$): $5,0 \times 3,5$; $5,0 \times 2,5$; $4,0 \times 2,5$; $4,0 \times 1,8$; $3,0 \times 1,6$; $3,0 \times 1,0$; $2,5 \times 1,0$; $2,5 \times 0,4$; $1,5 \times 1,0$; $1,5 \times 0,1$.

Далі перейдемо до розгляду результатів експерименту.

5.2.2. Експериментальні результати. Нижче наведено експериментальні результати впливу «ямок» з різними поєднаннями геометричних розмірів d та h на еліпсометричні параметри та коефіцієнт відбиття при нормальному падінні.

На рис. 5.9 представлені експериментальні результати для зразків з відношенням $d/\lambda \approx 2,3$ та двома різними глибинами h ($h = 2,5$ та $3,5$ мм). Видно (рис. 5.9а), що при $d = 3,5$ мм залежність $\Psi(\theta)$ веде себе якісно подібно до залежності для бездефектної поверхні (монотонна та близька до $\Psi(\theta)$ бездефектної поверхні). Для дефекту глибиною 2,5 мм $\Psi(\theta)$ практично збігається з $\Psi(\theta)$ бездефектної поверхні.

Криві $\Delta(\theta)$ ведуть себе неklasично (рис. 5.9б), а саме спостерігаються осциляції, амплітуда яких збільшується з глибиною «ямки».

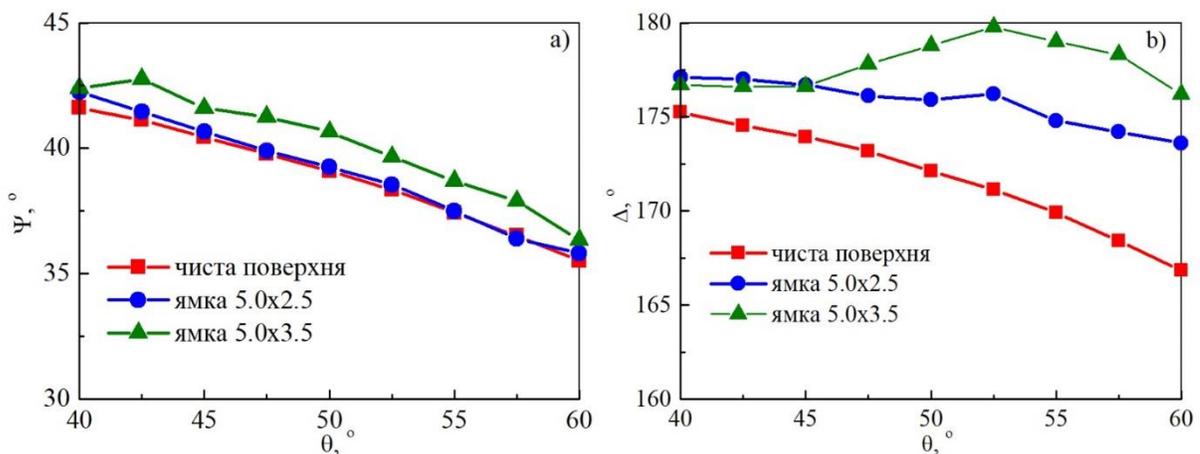


Рис. 5.9. Кутові залежності еліпсометричних параметрів для зразків з «ямками» діаметром 5 мм

Далі були досліджені залежності $\Psi(\theta)$ та $\Delta(\theta)$ для зразків з «ямками», розмір

яких був трохи більшим або рівним довжині хвилі. Розміри дефектів склали (мм): $4,0 \times 2,5$; $4,0 \times 1,8$; $3,0 \times 1,6$; $3,0 \times 1,0$; $2,5 \times 1,0$; $2,5 \times 0,4$. Відповідні результати наведено на рис. 5.10.

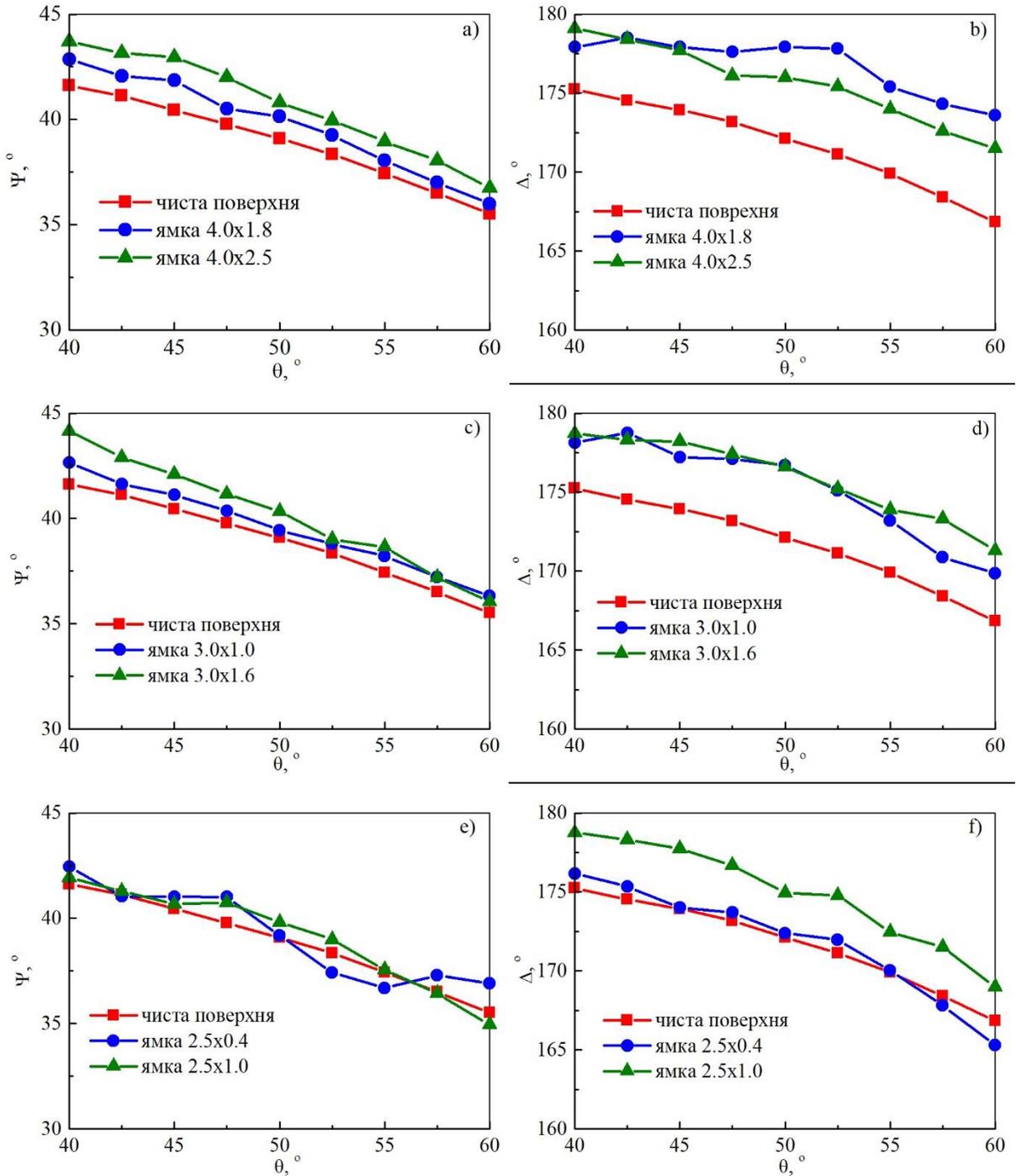


Рис. 5.10. Кутові залежності еліпсометричних параметрів зразків з різним співвідношенням розмірів «ямок» до довжини хвилі

З графіків видно, що $\Psi(\theta)$ наближається до бездефектної поверхні зі зменшенням як діаметра, так і глибини «ямки» (рис. 5.10а, с, е). При цьому для різних глибин (при фіксованому діаметрі) залежності $\Psi(\theta)$ різняться. Слід зазначити, що для «ямок» малої глибини спостерігаються деякі осциляції $\Psi(\theta)$ (рис. 5.10е), проте залежність кількісно близька до $\Psi(\theta)$ бездефектної поверхні.

Параметр Δ (рис. 5.10b, d, f) більш чутливий як до діаметра, так і до глибини «ямки». В окремих випадках глибина «ямки» впливає на $\Delta(\theta)$ сильніше, ніж її діаметр. У випадку $h = 0,4$ мм ($\sim 0,2\lambda$) еліпсометричні параметри близькі до параметрів бездефектної поверхні, проте цей результат також не може бути інтерпретований у рамках будь-якої відомої еліпсометричної моделі (ідеальна поверхня, ефективне середовище тощо) через некласичну поведінку $\Psi(\theta)$ та $\Delta(\theta)$ (рис. 5.10е, f).

На рис. 5.11 наведено залежності еліпсометричних параметрів для зразків з «ямками», розмір яких менший за довжину хвилі ($d = 1,5$ мм, $h = 1,0$ та $0,1$ мм). Видно, що $\Psi(\theta)$ більш чутлива до дефекту глибиною 1 мм. $\Delta(\theta)$ практично збігається з залежністю для бездефектної поверхні.

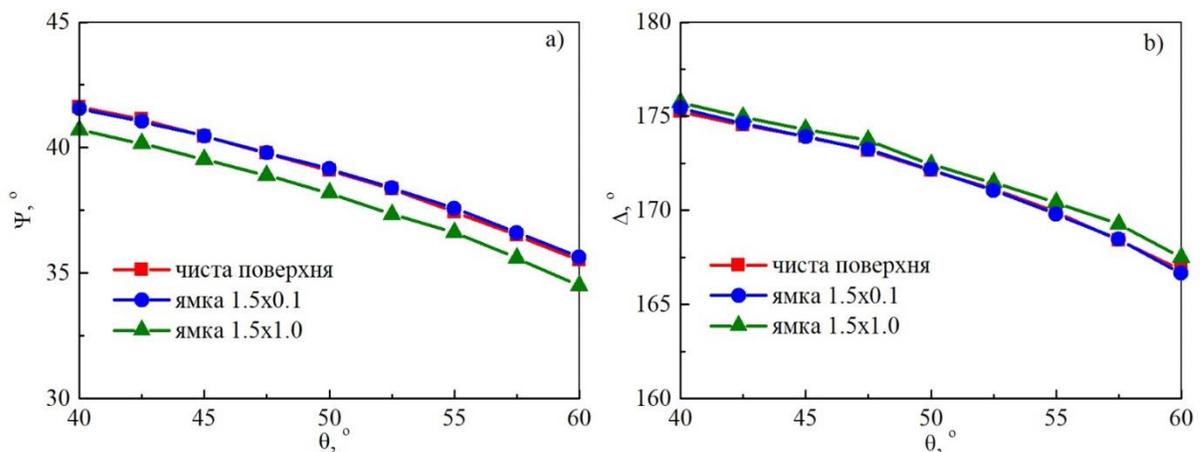


Рис. 5.11. Кутові залежності еліпсометричних параметрів для зразків з «ямками» розміром менше довжини хвилі

Для «ямки» глибиною 0,1 мм обидва еліпсометричні параметри збігаються з параметрами бездефектної поверхні в межах точності приладу (рис. 5.11).

Коефіцієнт відбиття, розрахований за еліпсометричними даними для цієї дефектної поверхні, склав 64%, що практично збігається з результатами рефлектометрії для бездефектної поверхні. Водночас коефіцієнт відбиття, виміряний методом рефлектометрії, становить 59%, що на 4% менше, ніж для бездефектної поверхні. Таким чином, можна зробити висновок, що еліпсометрія не виявляє «ямку» (як і «ступінку»), якщо її розмір значно менший за λ .

Також були виміряні залежності коефіцієнта відбиття при нормальному куті падіння методом рефлектометрії від розмірів «ямок». На рис. 5.12 наведено дві залежності $R(d)$ при різній глибині h . Значення h зазначено над кривими для «■» і під «●». Видно, що рефлектометрія нечутлива до глибини «ямки» (різниця в коефіцієнті відбиття становить 0,5–1%). Водночас еліпсометрія достатньо однозначно «відчуває» зміну глибини «ямки», коли її діаметр більший або порівнянний з довжиною хвилі випромінювання (див. рис. 5.10, 5.11).

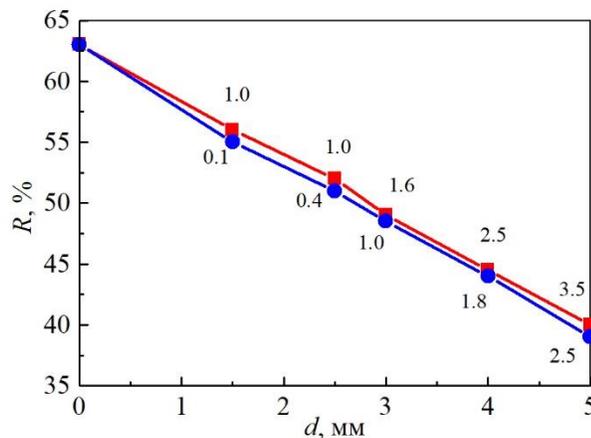


Рис. 5.12. Коефіцієнт відбиття $R(d)$ для «ямок» з різною висотою. Вказані відповідні значення h (мм)

Таке розходження експериментальних результатів еліпсометрії та рефлектометрії пов'язане з різними фізичними принципами методів. І рефлектометрія, і еліпсометрія працюють із дзеркально відбитою складовою зондувального випромінювання. Проте рефлектометрія вимірює відбиту енергію, а еліпсометрія — зміну стану поляризації випромінювання.

В загальному випадку стан поляризації є результатом інтерференції множинних променів, багаторазово відбитих від різних елементів поверхні. Відповідно, багаторазові відбиття під різними кутами падіння відіграють суттєву роль у результатах еліпсометрії.

Тому, коли випромінювання розсіюється на дефектах, більших за довжину хвилі (багаторазові відбиття всередині «ямки», різні кути падіння на різних частинах «ямки» тощо), його поляризація може зазнавати значніших змін, ніж енергетична складова. Це пояснює вищу чутливість еліпсометрії до глибини «ямки», коли її діаметр більший за довжину хвилі.

5.3. Вплив множинних локалізованих дефектів на металевій поверхні на еліпсометричні результати

У попередніх підрозділах проведено та проаналізовано квазіоптичне масштабне моделювання впливу одиночного локалізованого дефекту двох типів (серії зразків з дефектами різних розмірів у міліметровому масштабі), розташованого в центрі зразка. Показано, що якщо розмір локалізованого дефекту трохи менший за довжину хвилі, еліпсометрія його «не бачить», а рефлектометрія демонструє зменшення коефіцієнта відбиття порівняно з чистою поверхнею.

Однак у реальних зразках значно частіше зустрічаються конгломерати дефектів. Вони можуть одночасно впливати на зміну стану поляризації зондувального випромінювання при відбитті. Тому логічним наступним кроком у розвитку квазіоптичного масштабного моделювання є дослідження одночасного впливу множини дефектів різних розмірів, рознесених на задані відстані.

У цій роботі основна увага приділена експериментальному вивченню впливу групи дефектів у формі паралелепіпеда на розсіювання випромінювання, поляризацію та вимірювані еліпсометричні параметри. Також досліджувалася

«локалізація» дефектів, тобто визначення мінімальної відстані, на якій вони починають самостійно впливати на результат експерименту.

5.3.1. Метод експерименту та зразки. Для проведення масштабного моделювання у даному дослідженні використовувався багатокутовий квазіоптичний терагерцовий еліпсометр з робочою довжиною хвилі зондувального випромінювання 2,14 мм (0,14 ТГц).

Як і в попередніх дослідженнях, модельним матеріалом обрано ферит Ерсос № 87. Вибір матеріалу обумовлений його оптичними властивостями ($n \approx 6,7$, $k \approx 4,0$), аналогічними властивостям металів в оптичному діапазоні.

Як зразки у даному дослідженні використовувалися феритові пластини розміром $50 \times 22 \times 6$ мм. Діаметр зондувального пучка становив 20 мм (рис. 5.13а). У центрі пластини та пучка (рис. 5.13б) розташовувалося кілька однакових дефектів, кожен у формі паралелепіпеда з розмірами a , b та c , виготовлених з того ж матеріалу. Положення дефектів задавалося одним параметром — відстанню d від центру зразка до дефекту.

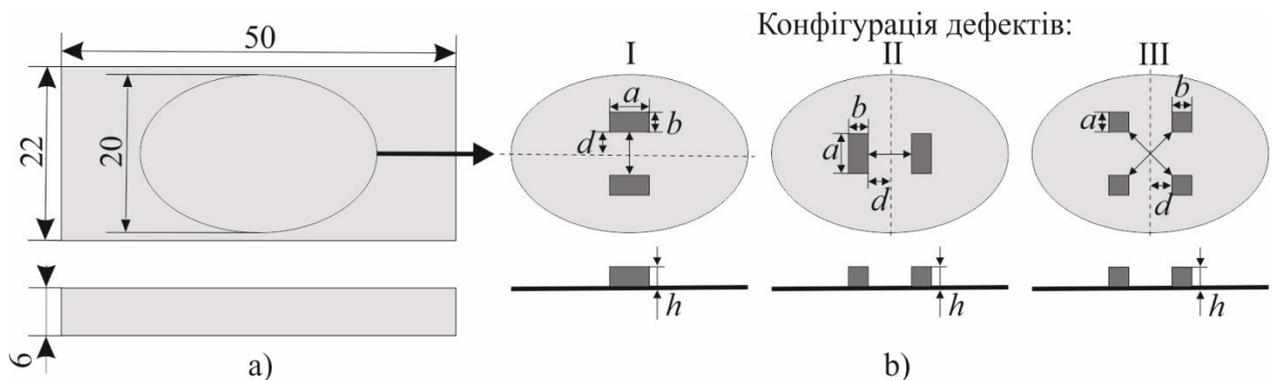


Рис. 5.13. Схематичне зображення зразка (а), розподіл пучка та розташування дефектів на поверхні зразка (б)

Для квазіоптичного масштабного моделювання впливу кількох дефектів на еліпсометричні параметри були розглянуті три конфігурації дефектів: а) два паралелепіпеди з довгою стороною, паралельною площині падіння, розташовані симетрично відносно площини падіння на відстані $2d$ один від одного (рис.

5.13b), конфігурація I; б) два паралелепіпеди, орієнтовані довгими сторонами перпендикулярно площині падіння, розташовані симетрично відносно центру зразка та відстань між ними $2d$ (рис. 5.13b), конфігурація II; в) чотири дефекти з розмірами $a = b$, зі сторонами, паралельними сторонам зразка, розташовані симетрично на відстані d від його центру (рис. 5.13b), конфігурація III. Слід зазначити, що сумарна площа дефектів у всіх трьох конфігураціях однакова.

Еліпсометричні параметри Ψ і Δ вимірювались для поверхонь з дефектами різних розмірів (параметри a , b і h) та взаємного розташування (параметр d). У конфігураціях I і II розглядалися дефекти з розмірами в плані $a = 5$ мм і $b = 2,5$ мм і висотою $h = 2,5$ мм і $1,5$ мм. У конфігурації III дефекти мали розміри в плані $a = b = 2,5$ мм і три висоти $h = 2,5$ мм, $1,5$ мм і $0,5$ мм. Параметр d у всіх конфігураціях змінювався від 0 до 12 мм. Усі варіанти параметрів і конфігурацій дефектів наведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1.

Параметри дефектів (a , b , h) та їх взаємне розташування (d) для всіх конфігурацій.

| | a , мм | b , мм | h , мм | d , мм |
|------------------|----------|----------|---------------|-------------------------|
| Конфігурація I | 5,0 | 2,5 | 1,5; 2,5 | 0, 1, 2, 3, 5, 7, 9, 12 |
| Конфігурація II | 5,0 | 2,5 | 1,5; 2,5 | |
| Конфігурація III | 2,5 | 2,5 | 0,5; 1,5; 2,5 | 0, 1, 2, 3, 5, 7, 12 |

Вибір параметрів і конфігурацій дефектів визначається результатами, описаними в попередніх підрозділах. Як уже зазначалося вище, показано, що одиночний дефект, характерний розмір якого менший за довжину хвилі λ , стає «невидимим» для еліпсометрії. Якщо ж розмір дефекту суттєво перевищує λ , то кутові залежності еліпсометричних параметрів стають нетривіальними.

Таким чином, для дослідження множинних дефектів найбільший інтерес

представляють дефекти і їх конфігурації з розмірами, порівнянними з довжиною хвилі зондувального випромінювання (у нашому випадку $\lambda = 2,14$ мм). Крім того, саме цей діапазон співвідношень розміру дефекту до довжини хвилі є найбільш цікавим з точки зору масштабного моделювання впливу дефектів на результати оптичної еліпсометрії.

Метою експерименту було з'ясування умов, за яких дефекти можна вважати локалізованими з точки зору еліпсометрії, тобто коли множинні дефекти можна розглядати як окремі дефекти, як один дефект або як групу дефектів, що впливають один на одного (тобто нелокалізовані дефекти).

5.3.2. Результати експерименту. На рис. 5.14 наведено експериментальні кутові залежності Ψ та Δ для вихідної (чистої) поверхні фериту без дефектів (точки). За цими даними були визначені оптичні константи підкладки в моделі чистої поверхні ($n = 6,74$, $k = 4,02$).

Лінії на рис. 5.14 представляють кутові залежності Ψ та Δ , що відповідають цим значенням оптичних констант. Видно, що експериментальні дані описуються моделлю чистої ізотропної поверхні з похибкою, що не перевищує похибку експерименту.

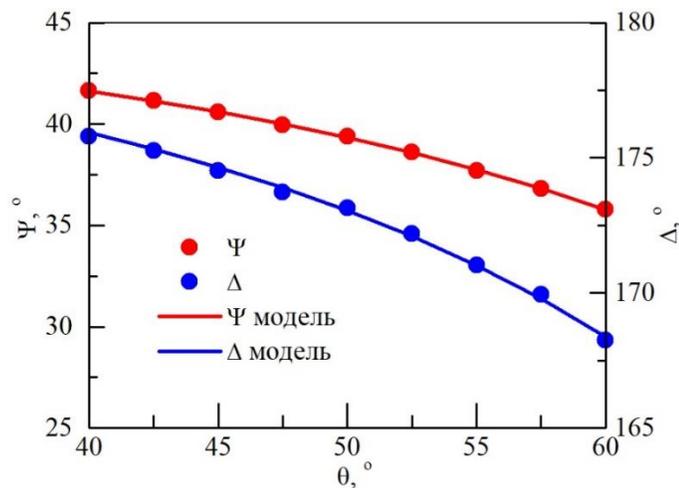


Рис. 5.14. Кутові залежності експериментальних даних (точки) та обчислених у моделі чистої поверхні (лінії) еліпсометричних параметрів Ψ і Δ для бездефектного зразка

За таких оптичних констант зондувальне випромінювання не проникає в матеріал глибше 10 мкм. Відповідно, досліджувані зразки можна розглядати як об'ємні (без покриттів), і результати подальших експериментів, пов'язані з наявністю дефектів на поверхні, можна інтерпретувати без урахування інтерференційних ефектів у дефекті та/або підкладці.

Далі розглянемо частину експериментальних результатів, що відображають загальні тенденції впливу конфігурації дефектів на еліпсометричні параметри Ψ і Δ . На рис. 5.15 наведено експериментальні результати для конфігурацій дефектів I ($h = 1,5$ мм), II ($h = 2,5$ мм) та III ($h = 2,5$ мм), представлених у табл. 5.1.

Для зручності аналізу на рисунках наведено залежності різниць еліпсометричних параметрів, розраховані наступним чином:

$$\delta\Psi = (\Psi(\theta) - \Psi_0(\theta)), \quad \delta\Delta = (\Delta(\theta) - \Delta_0(\theta)), \quad (5.1)$$

де $\Psi(\theta)$ та $\Delta(\theta)$ — еліпсометричні параметри бездефектної поверхні (див. рис. 5.14). Таким чином, на рис. 5.15 ілюструється вплив дефекту на еліпсометричні параметри відносно чистої поверхні.

З рис. 5.15 видно, що характер залежностей для різних конфігурацій схожий. Для всіх конфігурацій при $h = 2,5$ мм спостерігаються осциляції кутових залежностей еліпсометричних параметрів. При $h = 1,5$ мм осциляції мають меншу амплітуду.

Однак, незважаючи на різний локальний характер залежностей для всіх конфігурацій, вони мають схожі інтегральні властивості. Одиночний великий дефект ($d = 0$ мм) викликає суттєве відхилення кутових залежностей $\Psi(\theta)$ та $\Delta(\theta)$ від чистої поверхні.

Зі збільшенням відстані d між дефектами у всіх трьох конфігураціях як $\Psi(\theta)$, так і $\Delta(\theta)$ спочатку все більше відхиляються від чистої поверхні, але з подальшим збільшенням відстані починають наближатися до значень чистої

поверхні. Таким чином, окремі дефекти у всіх конфігураціях стають «невидимими» для еліпсометрії зі збільшенням відстані між ними.

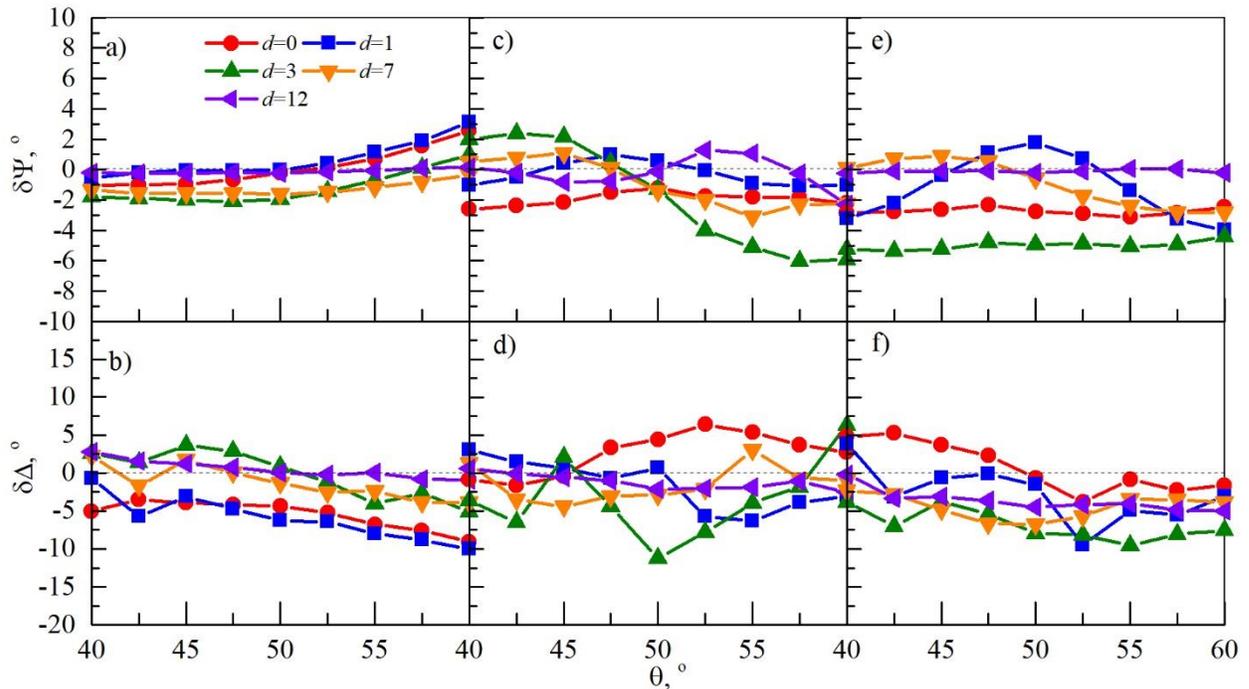


Рис. 5.15. Експериментальні залежності кутової різниці еліпсометричних параметрів Ψ (a) та Δ (b) для конфігурацій I (a, b, $h = 1,5$ мм), II (c, d, $h = 2,5$ мм), III (e, f, $h = 2,5$ мм)

5.3.3 Обговорення результатів. Із представлених вище графіків важко кількісно оцінити ступінь відхилення залежностей $\Psi(\theta)$ та $\Delta(\theta)$ від «чистої поверхні» для різних конфігурацій дефектів. Тому для характеристики ступеня відхилення кутових залежностей для поверхонь з дефектами та без них будемо використовувати середнє арифметичне середньоквадратичних різниць:

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=0}^n (\Psi_{\theta_i}^b - \Psi_{\theta_i}^d)^2} + \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=0}^n (\Delta_{\theta_i}^b - \Delta_{\theta_i}^d)^2} \right), \quad (5.2)$$

де $\Psi_{\theta_i}^b$ та $\Delta_{\theta_i}^b$ — еліпсометричні параметри бездефектного зразка при куті падіння θ , $\Psi_{\theta_i}^d$ та $\Delta_{\theta_i}^d$ — еліпсометричні параметри зразка з дефектами, n — число

вимірювань при різних кутах падіння θ . Далі розглянемо залежності $\sigma(d)$ для різних конфігурацій та висоти дефекту h (рис. 5.16).

З рис. 5.16 видно, що у всіх трьох конфігураціях залежності $\sigma(d)$ при $h = 2,5$ мм ($h/\lambda \sim 1$) якісно однакові та кількісно близькі. А саме, $\sigma(d)$ монотонно зростає і досягає максимуму при $d/\lambda \sim 1,5$ (конфігурації I і II) та $d/\lambda \sim 2$ (конфігурація III). Далі σ монотонно прагне до 0. При $h = 1,5$ мм і $0,5$ мм ($h/\lambda \sim 3/4$, $h/\lambda \sim 1/4$) залежності якісно схожі, але максимуми менші за величиною та зміщені в область $d \sim 1$.

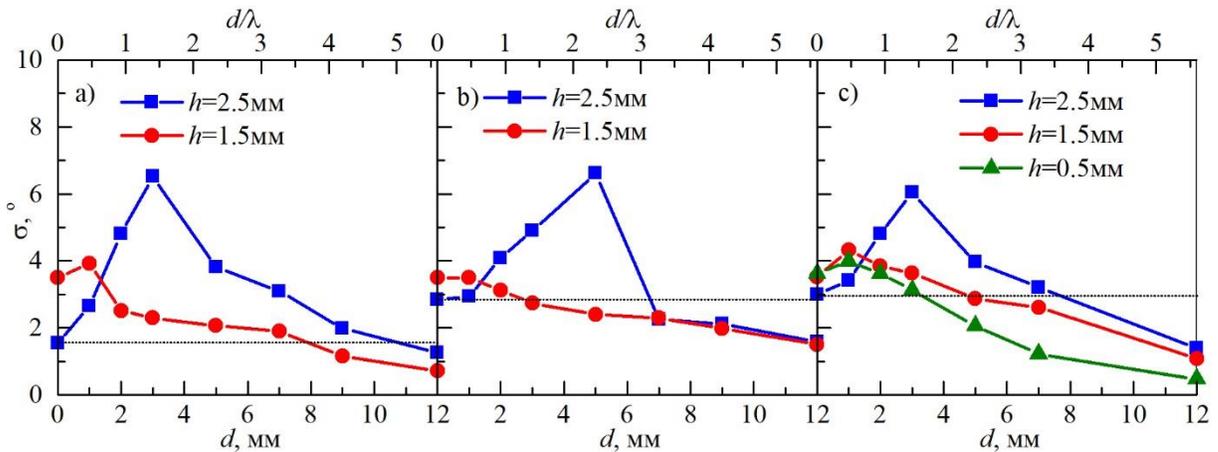


Рис. 5.16. Залежності $\sigma(d)$ для конфігурацій I (а), II (б) та III (в) при різних висотах дефектів h

З наведених вище результатів видно, що вплив розглянутих локалізованих дефектів на еліпсометричні параметри Ψ і Δ суттєвий і нетривіальний. Наявність дефектів різної конфігурації призводить до якісної зміни як кутових залежностей $\Psi(\theta)$, так і $\Delta(\theta)$ порівняно з «чистою поверхнею». З експериментальних даних видно, що основний вплив дефектів проявляється у коливаннях еліпсометричних параметрів навколо чистої поверхні (рис. 5.15). Цей ефект пов'язаний з інтерференцією хвиль, відбитих від різних ділянок дефектної поверхні. Варто відзначити, що для високих дефектів ($h = 2,5$ мм, $h/\lambda \sim 1$) коливання більші за амплітудою та частотою. Зменшення висоти дефектів зменшує коливання, і для дефектів висотою $0,5$ мм вони практично відсутні.

Результати на рис. 5.16 можна розділити за параметром h ($2,5$, $1,5$ і $0,5$ мм),

оскільки тенденції у залежностях $\sigma(d)$ схожі для різних конфігурацій дефектів. Видно, що залежності $\sigma(d)$ при $h = 2,5$ мм ($\sim 1\lambda$) мають виражені максимуми для всіх конфігурацій дефектів при $d = 3-5$ мм (що відповідає $\sim 1-2\lambda$). Таким чином, при певній відстані d між дефектами проявляється максимальний вплив ефектів інтерференції на еліпсометричні параметри. При подальшому збільшенні d значення σ монотонно зменшуються, що свідчить про зменшення взаємодії між дефектами. При цьому $\sigma(0) = \sigma(3,5-4,5\lambda)$, тобто, починаючи з критичної відстані $d_{cr} = 4,5\lambda$ між дефектами, дефекти перестають взаємодіяти і їх можна вважати локалізованими.

У випадку дефектів меншої висоти ($h = 1,5$ мм $\approx 3/4\lambda$ і $h = 0,5$ мм $\approx 1/4\lambda$) $\sigma(d)$ має меншу величину, що свідчить про меншу інтерференційну взаємодію між дефектами. Залежності $\sigma(d)$ починають монотонно спадати, починаючи з $\sigma(0,5\lambda)$, що свідчить про максимальну взаємодію дефектів на відстані часток довжини хвилі. Також слід відзначити, що для випадків $d = 0,5$ і $1,5$ мм $\sigma(0) \sim \sigma(<1\lambda)$, можна зробити висновок, що відстань d_{cr} , на якій дефекти локалізуються, залежить від їхніх розмірів і, перш за все, від їхньої висоти. Подібна залежність спостерігається і для конфігурації III при $h = 0,5$ мм.

Таке «некласичне» поведінка еліпсометричних параметрів спостерігалось при вимірюваннях в оптичному діапазоні ($\lambda = 633$ нм) у розділі 3 та при крупномасштабному моделюванні з одиночним локалізованим дефектом. У розділі 3 досліджувалися зразки дисперсійно-закаленого мідного сплаву, піддані радіаційному розпиленню, що призвело до появи значної кількості локалізованих дефектів (рис. 5.17), а саме більш твердих часток вторинних фаз.

У цій роботі вперше були отримані кутові залежності $\Psi(\theta)$ і $\Delta(\theta)$, профілі яких радикально відрізняються від класичних. Крім того, була сформульована гіпотеза, що пояснює таку поведінку наявністю локалізованих дефектів і передбачає, що якщо розмір такого дефекту в кілька разів менший за довжину

хвилі, еліпсометрія перестає бути чутливою до цих дефектів.

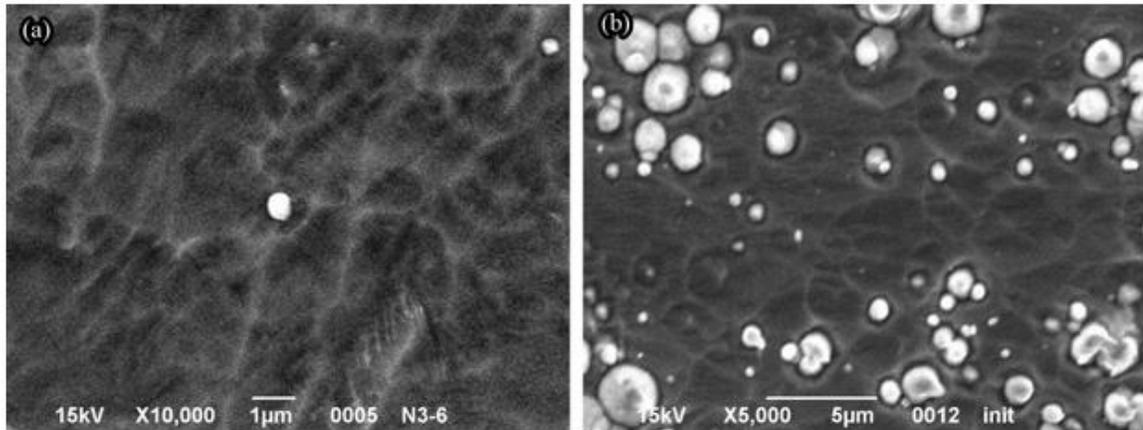


Рис. 5.17. Примеры локализованных поверхностных дефектов в распыленном дисперсионно-упрочненном сплаве CuCrZr: (а) одиночный дефект и (б) множественные дефекты

Результати цього дослідження підтверджують цю гіпотезу. Зокрема, показано, що характер кутових залежностей $\Psi(\theta)$ і $\Delta(\theta)$ пов'язаний із наявністю локалізованих дефектів, розмір яких у кілька разів перевищує довжину хвилі зондувального випромінювання. Зі зменшенням розміру локалізованих дефектів та збільшенням ступеня локалізації (тобто відстані між дефектами у випадку групових дефектів) до розмірів, трохи менших за довжину хвилі зондувального випромінювання, дефекти стають «невидимими» для еліпсометрії, але продовжують суттєво впливати на дзеркальне відбиття.

Висновки розділу 5

У розділі представлені результати масштабного фізичного моделювання впливу дефектів різних типів на еліпсометричні параметри, отримані за допомогою субтерагерцевого квазіоптичного еліпсометра у міліметровому діапазоні радіохвиль. Ці дані суттєво доповнюють і пояснюють систематичні дослідження впливу дефектів на поверхні матеріалів із сильним поглинанням в оптичному діапазоні довжин хвиль. Основні висновки:

1. Встановлено, що квазіоптична еліпсометрія однозначно відслідковує зміни топографії поверхні. Довжина хвилі $\lambda = 2,14$ мм дозволяє проводити масштабне моделювання впливу поверхневих дефектів на еліпсометричні параметри на міліметровому рівні. Підтверджено модель з розділу 2: локалізовані дефекти, розміри яких менші за довжину хвилі, стають «невидимими» для еліпсометрії, але суттєво впливають на коефіцієнт дзеркального відбиття. Також підтверджено модель з розділу 3, що пов'язує «некласичний» характер кутових залежностей $\Psi(\theta)$ та $\Delta(\theta)$ із наявністю локалізованих дефектів, розміри яких у кілька разів перевищують довжину хвилі зондувального випромінювання.

2. Показано, що дефекти типу «ямка» викликають некласичну поведінку кутових залежностей $\Psi(\theta)$ та $\Delta(\theta)$, якщо довжина хвилі більша або співставна з розміром дефекту. При довжині хвилі більшій за дефект еліпсометрія «бачить» поверхню як бездефектну, хоча рефлектометрія фіксує зменшення коефіцієнта відбиття. Еліпсометрія більш чутлива до глибини ямки, ніж рефлектометрія, за винятком випадків, коли довжина хвилі менша або співставна з розміром ямки.

3. Різниця результатів еліпсометрії та рефлектометрії зумовлена різницею фізичних принципів методів. У деяких випадках вони не можуть замінювати один одного, але при спільному використанні і наявності адекватних моделей поверхні методи ефективно доповнюють один одного при дослідженні топографії.

4. Для всіх досліджених конфігурацій множинних дефектів показано, що

при малих відстанях між ними спостерігається спільний вплив на еліпсометричні параметри. При певній відстані дефекти починають впливати на результати незалежно. Введено поняття критичної відстані локалізації дефектів d_{cr} , за межами якої вони не здійснюють спільного впливу: при $h/\lambda \sim 1$ $d_{cr} = 3,5-4,5\lambda$; при $h/\lambda \sim \frac{3}{4}$ та $\frac{1}{4}$ - менше λ . Дефекти великих розмірів ($\sim\lambda$) викликають коливання кутових залежностей $\Psi(\theta)$ та $\Delta(\theta)$, які можна використовувати для визначення характеристик шорсткості. При зменшенні висоти дефекту h період коливань збільшується, тому для вивчення впливу дефектів з $h < 0,7\lambda$ необхідні вимірювання в більшому діапазоні кутів падіння.

РОЗДІЛ 6

ДОСЛІДЖЕННЯ ШОРСТКИХ ПОКРИТТІВ, ОТРИМАНИХ ЗА ДОПОМОГОЮ МІКРОПЛАЗМЕННОГО ОКСИДУВАННЯ

В даному розділі розглянуто прикладне застосування субтерагерцевої еліпсометрії для діагностики сильношорстких поверхонь покриттів, отриманих за допомогою мікроплазменного оксидування. Для кращого розуміння придатності субтерагерцевої еліпсометрії для діагностики таких плівок потрібно коротко розглянути метод мікроплазменного оксидування. Результати розділу викладені в роботах [384-386].

6.2. Метод створення покриттів та зразки

Схема установки для МПО наведена на рис. 6.1(а) (детальний опис наведено в [387]). Одна клемма джерела живлення підключена кабелем до заготовки (рис. 6.1(б)) за допомогою болтового з'єднання. Трос також служить підвіскою для заготовки. Заготівля, яка підлягає обробці, занурюється в заповнений електролітом резервуар з нержавіючої сталі, який підключається до іншої клемми блоку живлення (рис. 6.1(а)). Таким чином, зразок і ванна є електродами.

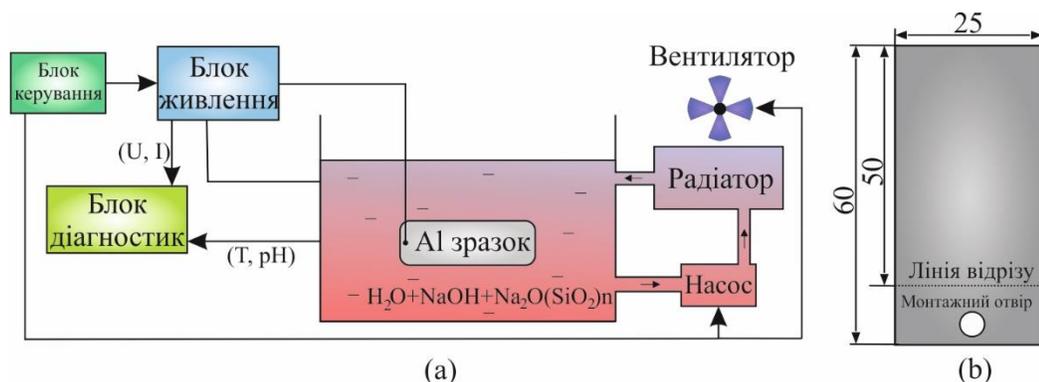


Рис. 6.1: Схематичні рисунки установки МПО (а) і зразка (б)

Блок керування виконує наступні функції: 1) включення і виключення системи живлення, 2) управління системою блокування безпеки, 3) розрядження

струмообмежувальних конденсаторів, 4) управління насосом і вентилятором системи охолодження. Блок діагностик контролює поточні значення напруги і струму, а також температуру і рівень рН електролітичної рідини.

Вихідні пластини для МПО були виготовлені з листа алюмінію 1100 з подальшою обробкою наждачним папером P1000. Потім зразки піддавали МПО впродовж різного часу (1 хв, 10 хв, 20 хв і 30 хв). Відповідні зразки далі позначатимуться як S1m, S10m, S20m та S30m.

МПО проводилося в режимі змінного струму (380 В, 50 Гц). Сила струму становила 20 А на початковому етапі і 6–7 А на кінцевому. Система охолодження підтримувала температуру електроліту не вище 60° С.

Після завершення процесу МПО частину зразка з монтажним отвором відрізалися (рис. 1, б). У результаті досліджувані зразки являли собою пластини прямокутної форми з розмірами 50×25×1 мм.

Оскільки в даному дослідженні МПО проводили на змінному струмі, особливу увагу слід звернути на анодно-катодний режим процесу. Саме цей режим забезпечує посилене фізичне і механічні властивості одержуваних покриттів (висока адгезія, мікротвердість, міцність, зносостійкість та ін.). Утворення оксидокерамічних покриттів з розчинів силікатно-лужних електролітів в анодно-катодному режимі відбувається в результаті ряду послідовних хімічних перетворень. Таким чином, покриття містять різні алотропні модифікації оксиду алюмінію: α -Al₂O₃, δ -Al₂O₃, γ -l₂O₃ і муліт (Al₅SiO_{10-x}). Хімічні процеси під час мікродугового оксидування алюмінію та його сплавів у силікатно-лужних розчинах досить складні й складаються з низки реакцій. Динаміка процесів і кінцевий склад оксидної плівки залежать від температурного режиму і тривалості процесу. Хімічні та плазмохімічні реакції детально розглядаються, наприклад, у роботах [388, 389].

6.3. Методи дослідження зразків

Еліпсометрія є непрямим методом, тобто для визначення необхідних параметрів досліджуваних об'єктів необхідно розв'язати рівняння (1) щодо цих параметрів, тобто розв'язати зворотню задачу еліпсометрії. Конкретний вигляд правої частини (1) визначається фізико-математичною моделлю досліджуваної системи. Сьогодні вибір відповідної моделі системи є серйозною проблемою при аналізі еліпсометричного експерименту. Тому, наступний набір методів був використаний для перевірки еліпсометричних моделей і результатів. Оптичні константи покриттів перевіряли за допомогою рефлектометричних вимірювань на одній довжині хвилі. Морфологію покриттів досліджували за допомогою оптичної мікроскопії та скануючої електронної мікроскопії. Товщину покриттів оцінювали за допомогою SEM (JSM-7001F). Тонку структуру (фазовий склад) досліджували за допомогою рентгеноструктурного аналізу (XRD). Для XRD використовували дифрактометр ДРОН-4-07 з мідним анодом.

Також проведено якісний розрахунок розподілу електричного поля по поверхні заготовки на початку процесу МПО в наближенні моделі первинних струмів.

6.4. Експериментальні результати

Нижче наведено основні експериментальні результати мікроскопічних, структурних та еліпсометричних досліджень зразків S1m, S10m, S20m, S30m.

На рис. 6.2 наведено зовнішній вигляд вихідного зразка та зразків S1m, S10m, S20m та S30m. Усі початкові зразки виглядали схожими, тому тут представлений лише один. Перед окисленням поліровану поверхню всіх зразків злегка відшліфували наждачним папером Р400, щоб утворити випадкові глибокі подряпини (позначено стрілками на рис. 6.2(a)). Це було зроблено з метою вивчення впливу таких типових дефектів на результати аналізу даних еліпсометрії.

З рис. 6.2(b) видно, що на зразку S1m подряпини все ще добре помітні (позначено стрілками). Зі збільшенням часу оксидування подряпини швидко «затягуються», і на зразку S10m їх практично не видно, а на зразках S20m і S30m вони відсутні зовсім.

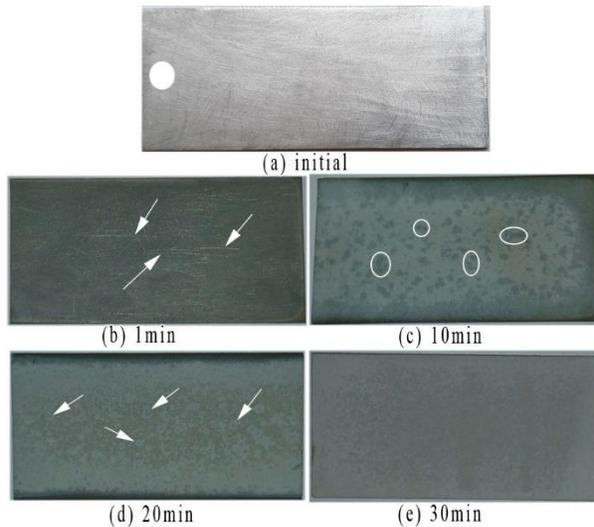


Рис. 6.2. Зовнішній вигляд досліджуваних зразків після різного часу обробки (а) початкова, (б) 1 хв, (в) 10 хв, (г) 20 хв, (д) 30 хв. Стрілки та еліпси показують неоднорідності поверхонь, про які йдеться в тексті

На поверхні покриття на зразку S1m темне і однорідне. Зі збільшенням часу оксидування (зразок S10m) поверхня набуває білуватого відтінку та плямистої структури в центральній частині (на рис. 6.2, в) обведено більш темні плями. По краях структура плівки виглядає майже однорідною. При подальшому збільшенні часу обробки (зразок S20m) однорідна область по краях зразка розширюється до центру, а плями в центральній частині стають менш контрастними (стрілки на рис. 6.2, г). Поверхня зразка S30m має майже однорідну структуру (контрастність плям мінімальна).

З SEM зображень торців зразків (рис. 6.3) видно, що морфологія плівок змінюється зі збільшенням часу МПО. У покриттях є регіони з різними кольорами. За мінімального часу обробки (1 хв, рис. 6.3, а) покриття дуже неоднорідне: кількість темних контрастних ділянок досить велика (вони

позначені чорними стрілками). Зі збільшенням часу обробки контраст таких ділянок стає менш вираженим (рис. 6.3, б, в). Після обробки протягом 30 хвилин покриття стає майже однорідною (рис. 6.3(d)).

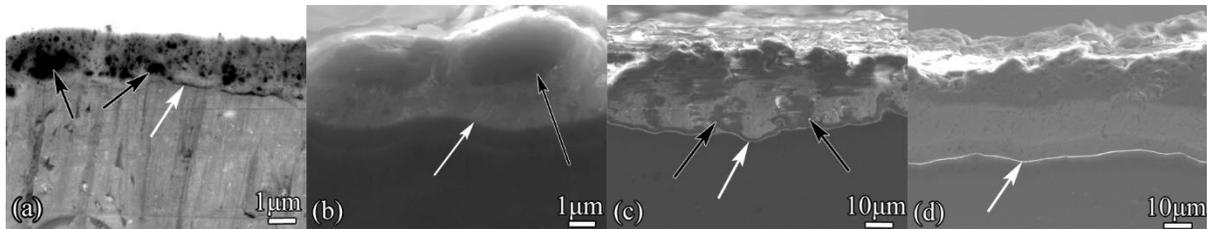


Рис. 6.3. SEM зображення зразків, підданих МПО різної тривалості: (а) 1 хв, (б) 10 хв, (в) 20 хв, (г) 30 хв

Варто звернути увагу, що візуальна відмінність морфології поперечного перерізу зразка S1m (рис. 6.3(a)) від решти зразків пов'язана зі зменшенням контрасту на рис. 3(b–d). Завдяки високій твердості покриття, при виконанні поперечного різку неминуче виникають відколи, що створюють складний тривимірний (неплоский) рельєф поперечного перерізу покриття. Це призводить до неможливості отримання контрастного зображення по всій поверхні поперечного перерізу. Для зразка S1m окислений шар тонший і містить меншу кількість фази Al_2O_3 , що забезпечує кращий плоский зріз і, відповідно, більш контрастне зображення. Однак ця особливість не заважає виділити шари і оцінити їх товщину і ступінь шорсткості.

Як видно із зображень, товщина плівок досить неоднорідна, що визначає величину шорсткості поверхонь розділу повітря-плівка та плівка-метал. Ручне визначення середніх товщин плівок доволі трудомістка і часовитратна. Тому, проведено автоматизовану обробку SEM-зображень із застосуванням нейронної мережі YOLOv8. Отримані напрацювання використовувались в проекті №0126U001451 «Розробка інтелектуального програмного забезпечення автоматизованого аналізу біовластивостей стовбурових клітин, спрямованих на лікування хронічних ран» для ідентифікації клітин різного типу. На основі статистичної обробки отриманих вимірювань для кожного зразка визначено

середнє значення товщини покриття та середньоквадратичне відхилення (рис. 6.4). Аналіз результатів показує, що характерний розкид товщини становить кілька мікрометрів, що відповідає 30–50% від середнього значення, що свідчить про суттєву морфологічну неоднорідність сформованих шарів.

Слід підкреслити, що межі розділу метал-плівка (позначені білими стрілками) для всіх зразків дуже різкі та достатньо тонкі порівняно з товщиною плівки. Це дуже важливо для подальшого аналізу результатів еліпсометрії.

Рентгенограма зразка S1m містить лише піки Al. Піків оксидів Al або інших фаз відсутні, тобто їх концентрація нижче чутливості приладу XRD. У зразку S10m виявлено 3 фази: Al (підкладка), оксид алюмінію η -Al₂O₃ та муліт Al₅SiO_{10-x}. Зразок S20m містить 4 фази: Al (підкладка), оксид алюмінію η -Al₂O₃, оксид алюмінію α -Al₂O₃ і муліт Al₅SiO_{10-x}. Подібно до S10m, у зразку S30m виявлено 3 фази: Al (підкладка), оксид алюмінію η -Al₂O₃ і муліт Al₅SiO_{10-x}. Детальні результати XRD підсумовані в таблиці 6.1.

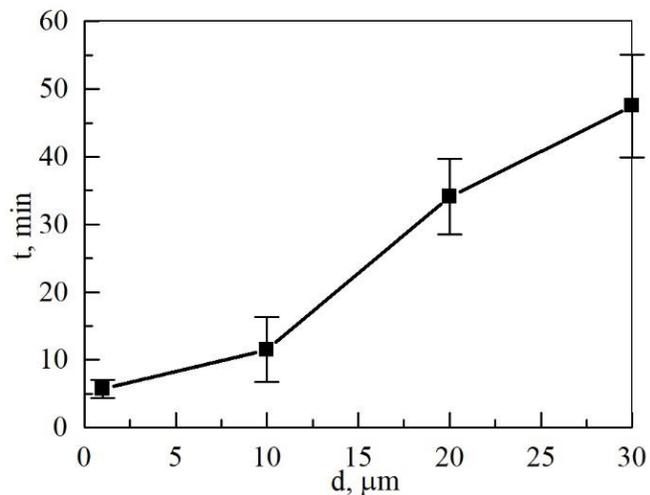


Рис. 6.4. Залежність товщини покриття d від часу обробки t

З таблиці 6.1 видно, що в усіх зразках (крім S1m) у складі плівок (η -Al₂O₃ та α -Al₂O₃) переважає оксид алюмінію. Крім того, є значна кількість муліту, який впливає на фізичні властивості плівки.

У квазіоптичних дослідженнях в субтерагерцовій області (0,14 ТГц) виміряно нормальні коефіцієнти відбиття R та еліпсометричні параметри Ψ і Δ в діапазоні кутів падіння $\theta = 35-60^\circ$.

За результатами субтерагерцової рефлектометрії нормальний коефіцієнт відбиття R усіх зразків дорівнює майже 100%. Так, для вихідної вибірки $R = 99,9\%$, а для решти R змінюється в межах $99,6\% - 99,8\%$. Це пояснюється високою відбивною здатністю Al-підкладки та низькими (порівняно з Al) оптичними константами плівки. З цих даних випливає, що метод рефлектометрії в суб-ТГц і ТГц діапазонах практично нечутливий до наявності таких плівок на металевих підкладках.

Таблиця 6.1

Фазовий склад досліджуваних зразків.

| Час, хв | Фаза | Ваговий вміст, % | Ваговий вміст у покритті, % | Період решітки, Å |
|------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | Al | 100 | - | $a = 4,049$ |
| | $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 35,8 | 73 | $a = 7,897$ |
| 10 | Al | 51,0 | - | $a = 4,049$ |
| | $\text{Al}_5\text{SiO}_{10-x}$ | 13,2 | 27 | $a = 7,610$ $b = 7,673$ $c = 2,891$ |
| | $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 40,9 | 57,4 | $a = 7,900$ |
| 20 | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 4,9 | 6,9 | $a = 5,130$ $\alpha = 55,27$ |
| | Al | 28,7 | - | $a = 4,048$ |
| | $\text{Al}_5\text{SiO}_{10-x}$ | 25,5 | 35,7 | $a = 7,604$ $b = 7,681$ $c = 2,889$ |
| | $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 78,3 | 92,3 | $a = 7,932$ |
| 30 | Al | 15,2 | - | $a = 4,076$ |
| | $\text{Al}_5\text{SiO}_{10-x}$ | 6,5 | 7,7 | $a = 7,59$ $b = 7,68$ $c = 2,89$ |

Експериментальні результати еліпсометрії наведені на рис. 6.5. Можна побачити, що параметр Ψ не залежить ні від кута падіння, ні від тривалості МПО (рис. 6.5(a)), що цілком очікувано через високий коефіцієнт відбиття (i , відповідно, оптичні константи) Al-підкладки.

Параметр Δ , навпаки, істотно залежить як від кута падіння та часу оксидування. Зауважимо, що всі залежності $\Delta(\theta)$ у розглянутому діапазоні θ є практично лінійними, починаються майже в одній точці і, відповідно, у першому наближенні відрізняються лише кутом нахилу α . На вставці до рис. 6.5(б) показано залежність α від часу окиснення t . Для вихідної поверхні Al $\Delta = 180^\circ$ ($\alpha = 0^\circ$) у всьому діапазоні θ , що характерно для металевих поверхонь у цьому спектральному діапазоні. Проте навіть для зразка S1m пряма $\Delta(\theta)$ має помітний нахил (близько 10°). Далі α монотонно зростає і досягає 40° для зразка S30m. Крім того, починаючи з $t=10$ хв α зростає майже пропорційно часу.

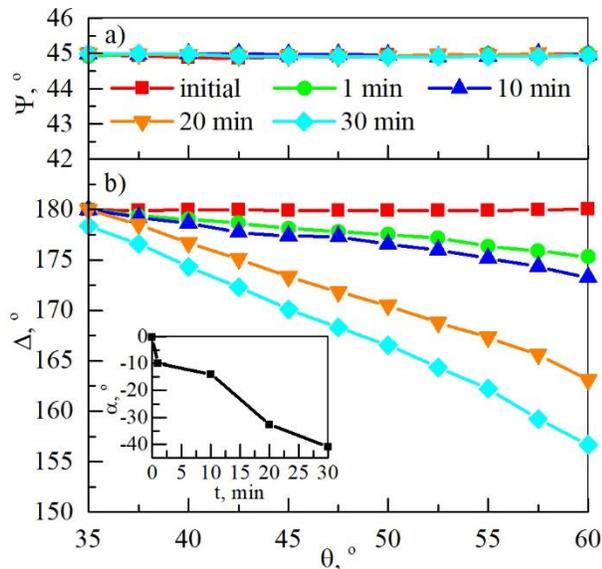


Рис. 6.5. Залежності еліпсометричних параметрів Ψ (а) і Δ (б) від кута падіння θ при $\lambda = 2,14$ нм. Вставка: залежність кута нахилу $\Delta(\theta)$ α від часу оксидування t

Особливо слід зазначити, що еліпсометрія виявила зміни на поверхні зразка навіть після мінімальної обробки, коли XRD аналіз ще не «бачить» жодних змін (див. Таблицю 6.1).

6.5. Аналіз та обробка результатів експерименту

Для визначення параметрів поверхневого шару за даними еліпсометричного експерименту, як зазначено вище, необхідно вирішити зворотню задачу еліпсометрії (6.1). Для цього, перш за все, необхідно визначитися з моделлю шару. Після цього необхідно знайти такі значення параметрів моделі, при яких вона найкраще відповідає експериментальним даним. У цьому дослідженні середньоквадратична помилка (СКП) використовується як міра якості підгонки:

$$S_{\Sigma} = \left[\frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n (\Psi^{calc}(\theta_i) - \Psi^{exp}(\theta_i))^2 + (\Delta^{calc}(\theta_i) - \Delta^{exp}(\theta_i))^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (6.1)$$

де $\Psi^{calc}(\theta)$ та $\Delta^{calc}(\theta)$ – значення еліпсометричних параметрів, розрахованих у вибраній моделі, $\Psi^{exp}(\theta)$ та $\Delta^{exp}(\theta)$ – експериментальні, n – кількість вимірювань при різних кутах падіння.

Відповідно, пошук оптимальних значень параметрів моделі здійснюється шляхом мінімізації функціонала (6.1) по параметрам моделі.

Ψ і Δ змінюються в різних діапазонах і мають різну чутливість до змін властивостей зразків. Тому далі, окрім інтегрального виразу (6.1), окремо будемо розглядати також RMSE для окремих еліпсометричних параметрів:

$$S_{\Psi} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\Psi^{calc}(\theta_i) - \Psi^{exp}(\theta_i))^2}, \quad (6.2)$$

$$S_{\Delta} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\Delta^{calc}(\theta_i) - \Delta^{exp}(\theta_i))^2}. \quad (6.3)$$

На сьогоднішній день для аналізу еліпсометричного експерименту широко використовуються тільки планарні моделі, в яких поверхневі структури моделюються багат шаровими системами плоскопаралельних однорідних шарів [258]. Тільки для таких систем можна розрахувати коефіцієнти Френеля, які присутні в основному рівнянні еліпсометрії.

Таблиця 6.2.

Параметри покриття, розраховані в моделі чистої поверхні, та СКП

| t, хв. | n | k | $S_{\Psi}, ^\circ$ | $S_{\Delta}, ^\circ$ | $S_{\Sigma}, ^\circ$ |
|--------|------|-------|--------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | 1,46 | 41,74 | 0,039 | 0,502 | 0,356 |
| 10 | 0,59 | 29,4 | 0,027 | 0,707 | 0,500 |
| 20 | 0,12 | 10,49 | 0,038 | 1,984 | 1,403 |
| 30 | 0,08 | 7,48 | 0,024 | 2,040 | 1,440 |

Модель чистої поверхні є найпростішою планарною моделлю. Ця модель передбачає, що поверхня зразка є ідеально плоскою та оптично чистою (без плівок, перехідних шарів тощо) межею розділу між двома напівнескінченими середовищами. Тому його в основному використовували для моделювання досліджуваних зразків. Результат підгонки цієї моделі до залежностей $\Psi(\theta)$ та $\Delta(\theta)$ наведено в табл. 6.2 та рис. 6.6. Видно, що модель чистої поверхні погано підходить до зразків на всіх етапах обробки МПО. А саме S_{Δ} та S_{Σ} перевищують похибку вимірювань у кілька разів навіть для зразка з мінімальним часом оксидування.

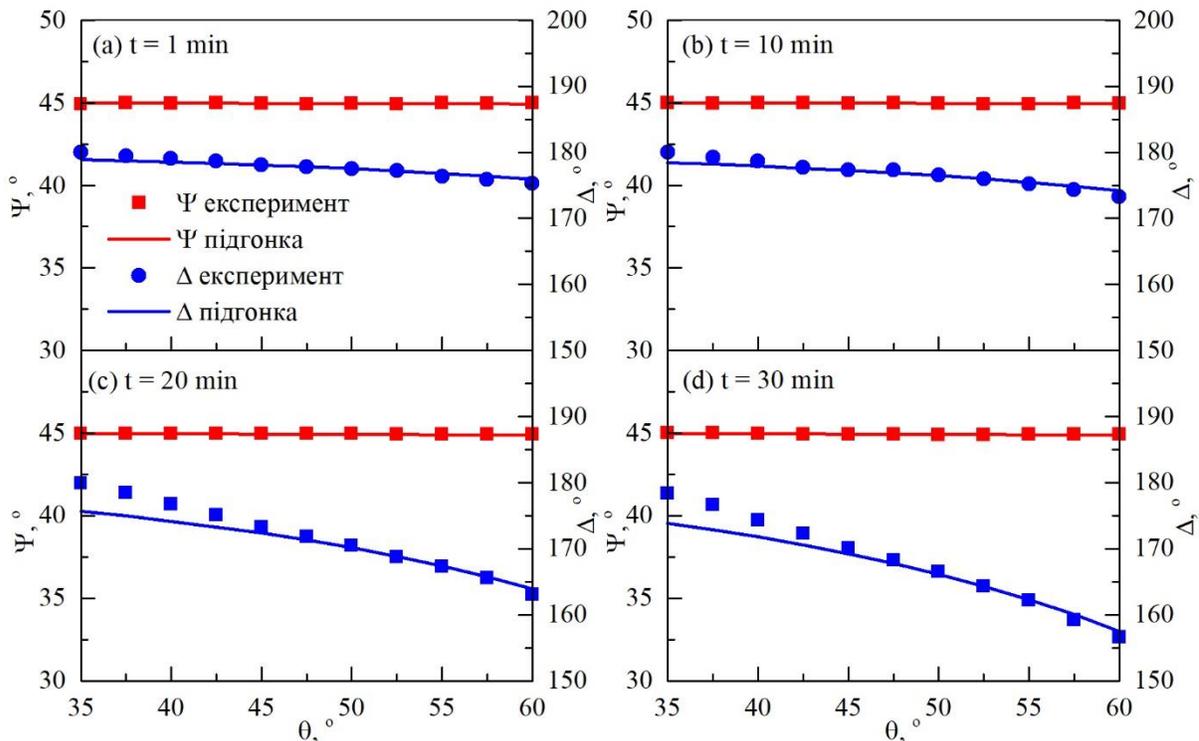


Рис. 6.6. Результати еліпсометричних вимірювань та підгонки в моделі чистої поверхні для зразків з різним часом окисдування.

З рис. 6.6 видно, що похибка підгонки кутових залежностей експериментальних даних в моделі чистої поверхні не є випадковою. А саме, зі збільшенням кута падіння абсолютна величина похибки спочатку монотонно зменшується до кута $\sim 50^\circ$, після чого похибка змінює знак і починає зростати за модулем. Крім того, розраховані оптичні константи сильно залежать від часу обробки і не відповідають очікуванам для оксиду Al, Al або їх суміші.

Зі сказаного випливає, що необхідно використовувати більш складну модель. Для обґрунтованого вибору більш складних моделей використовували результати XRD та SEM. З рис. 6.3 видно, що окислений шар усіх зразків являє собою неоднорідну плівку з двома шорсткими межами: «підкладка-плівка» і «плівка-навколишнє середовище».

На рис. 6.7 показано SEM-зображення зразка S20m (див. рис. 6.3(с)) з виділеними областями, які можуть представляти окремі шари, і відповідну модель поверхні. На рис. 6.7(a) показана одношарова модель (модель 1), у якій весь окислений шар моделюється однорідною плівкою (шар 1), що складається із суміші оксиду Al, муліту, підкладки (Al) і пустот (повітря) (див. табл. 1).

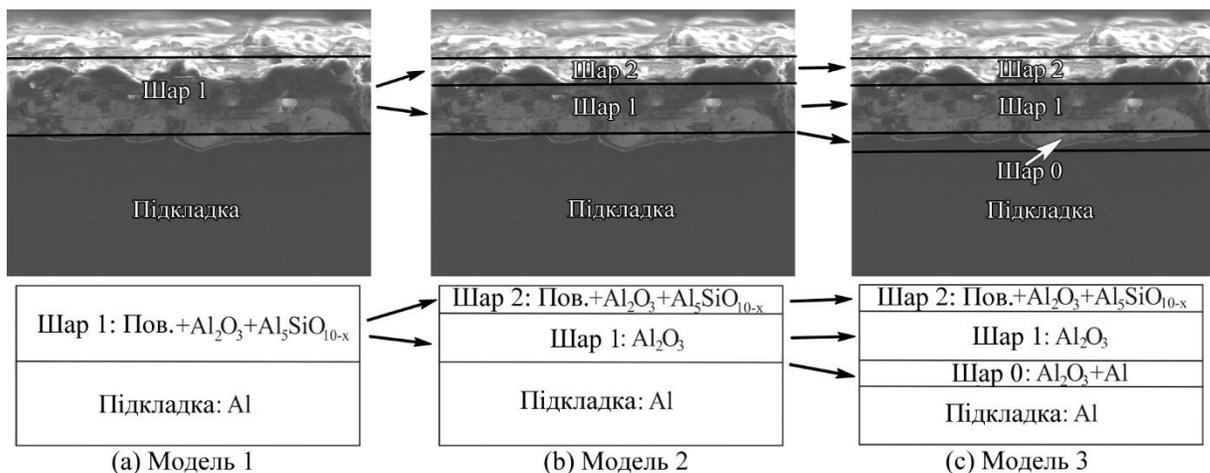


Рис. 6.7. Фізично обґрунтовані моделі для розрахунку параметрів покриття на прикладі зразка S20m

У більш складній двошаровій моделі (модель 2), показаній на рис. 6.7(b), шорсткість поверхні окисленого шару представлена окремим однорідним шаром, що складається із суміші пустот, Al і муліту. За даними [387-389], під час МПО муліт концентрується переважно на поверхні окисдованого шару. Тому сам окисдований шар (Шар 1) у цій моделі не містить муліту.

У найскладнішій з приведених моделей (модель 3) додається ще один шар (шар 0, рис. 6.7(c)), який моделює шорсткість «підкладка-покриття» і є однорідною сумішшю Al та оксиду Al. Оскільки покриття, отримані методом МПО, мають високу щільність, кількість пор у шарі 0 і шарі 1 незначна.

Більш складні планарні моделі з більшою кількістю шарів є фізично необґрунтованими.

Кожна з розглянутих моделей містить деякі невідомі параметри, які можна знайти з результатів еліпсометричного експерименту за допомогою описаної вище процедури підгонки. Кожен однорідний плоский шар характеризується трьома параметрами: показником заломлення (n), коефіцієнтом поглинання (k) і товщиною (d). Підкладка характеризується лише двома параметрами (n і k). Так, модель 1 містить 5 невідомих параметрів, модель 2 - 8, а модель 3 - 11.

Через наявність сильних кореляційних зв'язків між параметрами не завжди можливо визначити більше одного параметра з достатнім ступенем достовірності тільки за даними еліпсометрії. Це більш вірно у випадку більшої кількості невідомих. Тому для визначення параметрів моделей були використані результати незалежних методів, а саме XRD та SEM. Крім того, проводився аналіз більш складних моделей на основі більш простих.

Далі розглянемо порядок визначення параметрів усіх трьох моделей.

6.6. Оптичні константи підкладки

Перш за все, самотійно визначались оптичні параметри підкладки. Для цього були проведені еліпсометричні вимірювання вихідного зразка, результати яких оброблені в моделі чистої поверхні. Значення $n_s = 628$ і $k_s = 390$ (субіндекс

«S» відповідає «підкладці») отримано з якістю підгонки $S_{\Sigma} = 0,042^{\circ}$. Ці результати показані на рис. 6.8. Можна побачити, що модель чистої поверхні добре відповідає експериментальним кутовим залежностям.

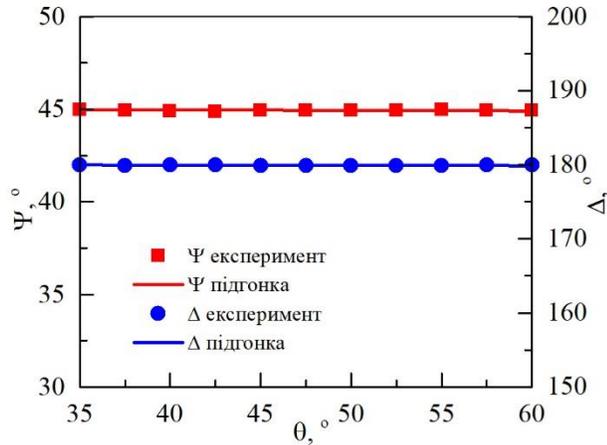


Рис. 6.8. Результати підгонки (лінії) експериментальних залежностей (точки) еліпсометричних параметрів Ψ і Δ від кута падіння θ для вихідного зразка

Однак через великі оптичні константи Al у цьому спектральному діапазоні широкий діапазон значень n_s і k_s дає значення S_{Σ} нижче експериментальної похибки. Відповідно, точність отриманих значень n_s і k_s досить низька. Тому було вивчено вплив точності визначення оптичних констант підкладки на результати підгонки параметрів покриття.

На рис. 6.9 показано інтегральний вплив оптичних констант підкладки (n_s , k_s) на еліпсометричні параметри (S_{Σ}) досліджуваної системи в одношаровій моделі. Колірна шкала вказує на абсолютну різницю $\delta S_{\Sigma}(n_s, k_s)$ похибок підгонки:

$$\delta S_{\Sigma}(n_s, k_s) = |S_{\Sigma}(n_s, k_s) - S_{\Sigma}(n_s^{min}, k_s^{min})|, \quad (6.4)$$

де n_s^{min} і k_s^{min} – оптичні константи підкладки, отримані в результаті еліпсометричних вимірювань вихідного матеріалу зразків (див. вище).

Видно, що в усьому заданому діапазоні змін оптичних констант підкладки середньоквадратична зміна еліпсометричних параметрів не перевищує похибки експерименту. Це означає, що в системі, що розглядається, результати еліпсометричних вимірювань практично не залежать від оптичних констант

підкладки. Відповідно, немає необхідності знати і встановлювати їх з високою точністю. Аналогічного результату слід очікувати в цьому спектральному діапазоні й для інших систем типу діелектрик на металі.

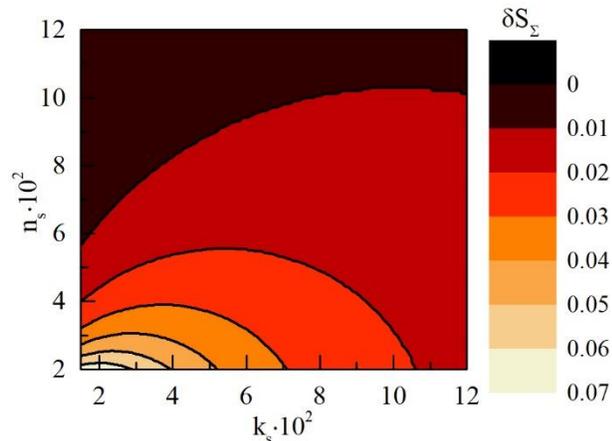


Рис. 6.9. Залежність зміни похибки підгонки одношарової моделі (Модель 1) від оптичних констант підкладки при фіксованих параметрах покриття (табл. 6.3)

6.7. Оптичні константи, отримані в планарних моделях

Тепер при визначенні параметрів моделі 1 в якості оптичних констант підкладки використовувалися значення $n_s = 628$ і $k_s = 390$. Тоді в моделі 1 (рис. 3б(а)) залишилося лише три невідомих параметра шару 1 (n_{11} , k_{11} , d_{11}). Тут і далі перший індекс параметра відповідає номеру шару, а другий - номеру моделі. Результати підгонки наведені в табл. 3. Товщина оцінювалась незалежно за допомогою еліпсометрії (d_{11}^{El}) і SEM (d_{11}^{SEM}).

Довідкові значення оптичних констант Al_2O_3 становлять $n_{ref}=3,11$ і $k_{ref}=1,29 \cdot 10^{-3}$. Показник заломлення n_{11} шару 1 практично не залежить від часу обробки і близький до еталонного значення для Al_2O_3 (див. табл. 6.3). Коефіцієнт поглинання k_{11} вищий за еталонний, що, як буде показано нижче, пояснюється наявністю муліту в складі шару. Крім того, d_{11}^{El} і d_{11}^{SEM} майже однакові. Усе вищевикладене свідчить про адекватність отриманих результатів.

З іншого боку, точність підгонки в моделі 1 досить низька і монотонно погіршується зі збільшенням часу обробки (тобто товщини плівки) (див. таблицю 3). Хоча похибка підгонки параметра Ψ не перевищує похибки експерименту, похибка Δ перевищує похибку експерименту вже для 1 хв оксидування.

Таблиця 6.3.

Параметри шару 1 (модель 1). n_{11} і k_{11} – оптичні константи шару, d_{11}^{El} і d_{11}^{SEM} – товщина шару, оцінена за допомогою еліпсометрії та SEM, S_{Ψ} , S_{Δ} і S_{Σ} – похибки підгонки.

| t, хв. | n_{11} | k_{11} | d_{11}^{El} , μm | d_{11}^{SEM} , μm | S_{Ψ} , ° | S_{Δ} , ° | S_{Σ} , ° |
|--------|----------|----------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| 1 | 3,09 | 0,21 | 9,21 | $5,7 \pm 1,3$ | 0,039 | 0,502 | 0,356 |
| 10 | 3,13 | 0,07 | 12,65 | $11,5 \pm 4,8$ | 0,027 | 0,707 | 0,500 |
| 20 | 3,13 | 0,11 | 34,81 | $34,1 \pm 5,6$ | 0,038 | 1,984 | 1,403 |
| 30 | 3,15 | 0,06 | 48,01 | $47,5 \pm 7,6$ | 0,024 | 2,040 | 1,440 |

Для покращення якості підгонки були розглянуті складніші моделі (модель 2 та модель 3) (рис. 6.7(b) та (c)). Відповідно до моделі 2 (рис. 6.7(b)), шар шорсткої поверхні (шар 2) відокремлений від шару 1 (модель 1). Цей шар складається із суміші оксиду Al, муліту та повітря. Загальна товщина шару 1 і шару 2 була прийнята рівною товщині шару 1 (модель 1). Оптимальні значення параметрів моделі 2 наведені в табл. 6.4.

Таблиця 6.4

Параметри покриття в двошаровій моделі (модель 2).

| t, хв. | n_{22} | k_{22} | d_{22} , μm | n_{12} | k_{12} | d_{12} , μm | S_{Ψ} , ° | S_{Δ} , ° | S_{Σ} , ° |
|--------|----------|----------|-----------------------------|----------|----------|-----------------------------|----------------|------------------|------------------|
| 1 | 2,72 | 0,62 | 1,79 | 3,11 | 0 | 7,42 | 0,039 | 0,497 | 0,352 |
| 10 | 2,77 | 0,18 | 1,53 | 3,11 | 0 | 11,12 | 0,029 | 0,708 | 0,501 |
| 20 | 2,79 | 0,23 | 9,63 | 3,11 | 0 | 25,18 | 0,040 | 1,929 | 1,364 |

| | | | | | | | | | |
|----|------|------|-------|------|---|-------|-------|-------|-------|
| 30 | 2,79 | 0,10 | 12,84 | 3,11 | 0 | 35,11 | 0,027 | 1,990 | 1,407 |
|----|------|------|-------|------|---|-------|-------|-------|-------|

З таблиці 6.4 видно, що показник заломлення n_{22} шару 2 трохи нижчий за показник заломлення Al_2O_3 , що пов'язано з наявністю повітря в суміші. Коефіцієнт поглинання k_{22} шару 2 значно вищий, ніж у Al_2O_3 .

Для з'ясування причин підвищених значень коефіцієнтів поглинання k_{11} (Шар 1, Модель 1) та k_{22} (Шар 2, Модель 2) проаналізуємо залежності коефіцієнтів поглинання від концентрації муліту в шарах. На рис. 6.10 (а) наведено залежності концентрацій k_{11} , k_{22} і Al_5SiO_{10-x} (див. табл. 1) від часу оксидування. Усі три параметри змінюються однаково, тому ми досліджували кореляцію між ними. Залежності від k_{11} і k_{22} від концентрації Al_5SiO_{10-x} показано на рис. 6.10(b). Видно, що обидві криві є майже лінійними з коефіцієнтами кореляції r близькими до 1 (0,85 і 0,997, відповідно). Таким чином, можна зробити висновок, що коефіцієнт поглинання верхнього шару визначається кількістю муліту.

Водночас введення додаткового шару не призвело до суттєвого покращення якості прилягання порівняно з моделлю 1 (S_{Δ} все ще значно перевищує експериментальну похибку Δ , див. табл. 6.4)

Передбачалося, що ця помилка пов'язана з неврахуванням шорсткості інтерфейсу «шар/підкладка». Щоб врахувати це, шар 1 (модель 2) було розширено шаром 0 (модель 3, рис. 6.7(c)), який є сумішшю оксиду Al і Al (підкладка). Його товщина (d_0) залежала від часу окиснення і визначалася за даними еліпсометрії (за даними SEM $d_0 \leq 10$ мкм для всіх зразків). Оптичні константи шару 0 розраховували з використанням ефективного середовища Бруггемана (співвідношення Al/Al_2O_3 визначали за даними SEM). Виявилось, що для всіх зразків оптичні константи шару 0 знаходяться в межах $n_{03} = 250...320$, $k_{03} = 150...240$. Це означає, що оптичні властивості цього шару близькі до властивостей металу, а отже, його неможливо відрізнити від підкладки. У цьому випадку, як показано вище, вплив параметрів підкладки на еліпсометричні дані

не перевищує точності вимірювання. Таким чином, немає сенсу враховувати границю «шар/підкладка» в цьому спектральному діапазоні. Формальна підгонка товщини плівки дала нульові значення товщини для всіх зразків, що також підтверджує зроблені висновки.

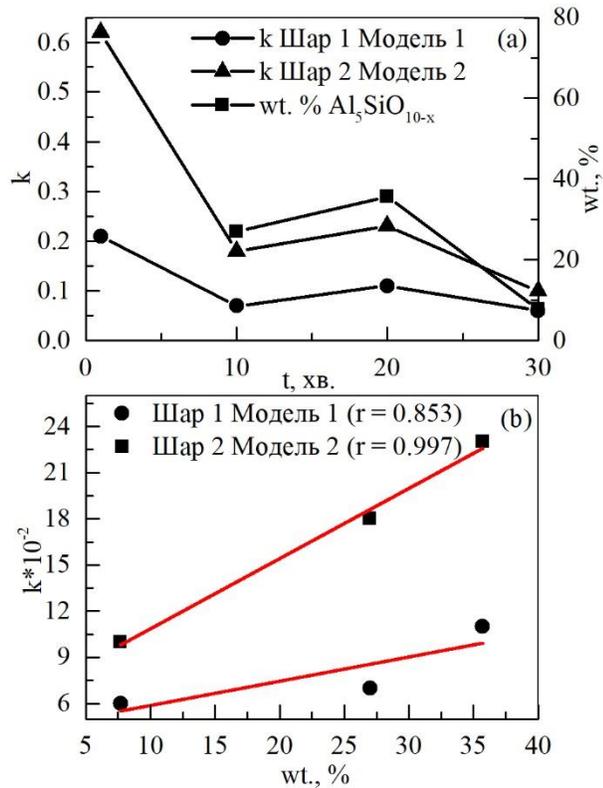


Рис. 6.10. Залежності коефіцієнтів поглинання k_{11} і k_{22} шару 1 (модель 1) і шару 2 (модель 2), а також концентрації муліту від часу оксидування t (а). Залежності k_{11} і k_{22} від концентрації муліту (б).

6.8. Оцінка оптичних констант муліту

Одношарова модель дозволила оцінити оптичні константи муліту в моделі Бруггемана. Для визначення фазового складу шару використовували дані XRD. Оскільки XRD дає дані, інтегральні по всій товщині шару, одношарова модель є найбільш прийнятною для розрахунку оптичних констант шару.

Розрахунки проводились у два етапи. На першому етапі отримано ефективні оптичні константи матеріалу шару 1 (без повітря). Для цього шар 1 був

змодельований як суміш повітря та матеріалу шару 1 за допомогою ефективного середовища Браггемана (це найбільш підходяща модель для визначення оптичних констант шорсткої поверхні) [384]:

$$f_{air} \frac{1-\varepsilon_{layer1}}{1+2\varepsilon_{layer1}} + f_1 \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_{layer1}}{\varepsilon_l + 2\varepsilon_{layer1}} = 0, \quad (6.5)$$

де f_{air} та $f_l = (1-f_{air})$ – об'ємні частки повітря та матеріалу в шарі 1, ε_l та ε_{layer1} – відносні діелектричні проникності матеріалу шару та його суміші з повітрям відповідно. Кількість повітря в шарі оцінювалося за SEM зображеннями зразків поперечного перерізу.

На другому етапі ефективний матеріал шару 1 розглядався як суміш муліту та Al_2O_3 , співвідношення яких визначали за даними XRD (табл. 6.1). Як зазначено вище, муліт знаходиться найбільше у верхній частині шару 1 і, отже, екранує оксид Al. Тому для моделювання цієї суміші було застосовано ефективне середовище з коефіцієнтом екранування 1:

$$\varepsilon_l^{-1} = f_{Al_2O_3} \varepsilon_{Al_2O_3}^{-1} + f_{mul} \varepsilon_{mul}^{-1}, \quad (6.6)$$

де $f_{Al_2O_3}$ і f_{mul} – частки оксиду Al і муліту ($f_{Al_2O_3} + f_{mul} = 1$), $\varepsilon_{Al_2O_3}$ і ε_{mul} – їх відносні діелектричні проникності.

Описану процедуру застосовувалась до всіх зразків, крім S1m (метод XRD не чутливий до таких тонких шарів (див. табл. 1)). Усереднені по всіх зразках оптичні константи муліту становлять $n_{mul} = 3,44 \pm 0,15$ і $k_{mul} = 0,53 \pm 0,18$.

Значний розкид оптичних констант, швидше за все, пов'язаний з впливом часу обробки на стехіометричний склад (а отже, і оптичні константи) муліту. Тому для отримання більш точних даних необхідно мати більше інформації про муліт у конкретному зразку.

6.9. Аналіз планарних моделей

Таким чином, було розглянуто 4 моделі оксидованого шару: модель оголеної поверхні, а також одно-, дво- та тришарові моделі. У моделі чистої поверхні отримано нефізичні значення оптичних констант; тому цю модель

можна не враховувати. Тришарова модель (модель 3) у нашому випадку виявилася надлишковою. Тому нижче аналізуються лише модель 1 і 2.

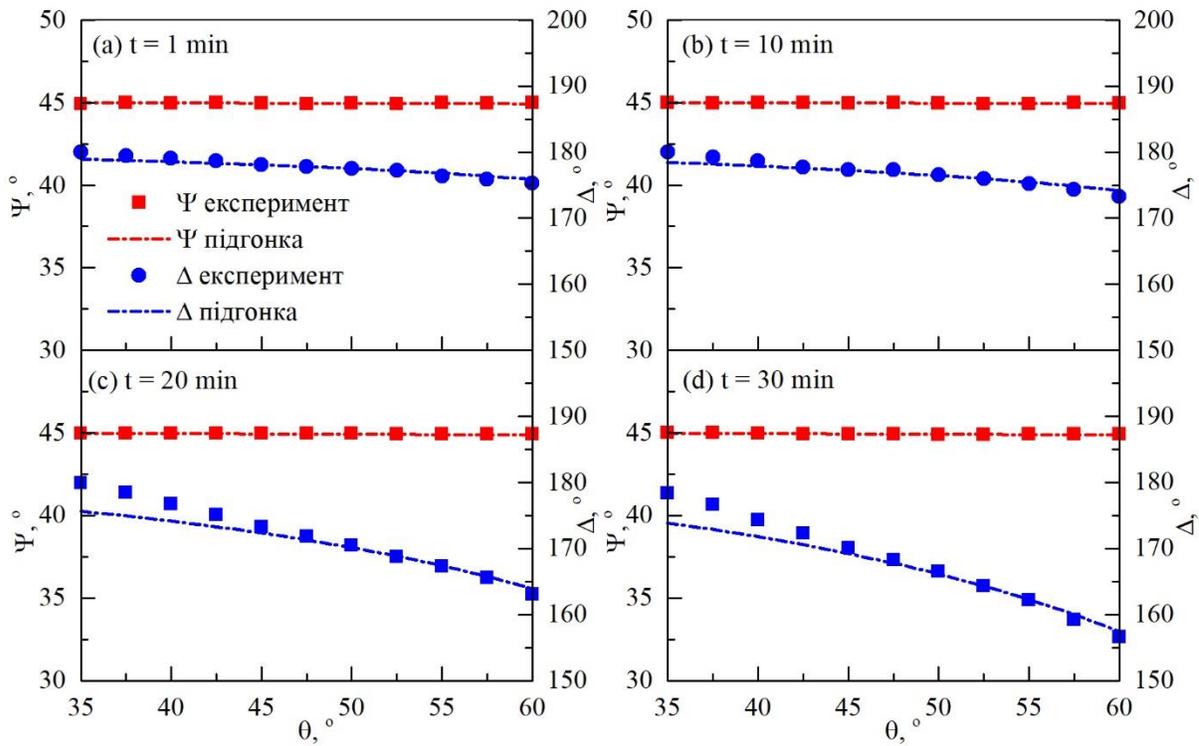


Рис. 6.11. Дані експериментальної еліпсометрії (точки) та підгонки за моделлю 1 (штрихпунктирні лінії) для зразків із різним часом окиснення

Як видно з таблиць 2, 3, 4, загальна якість підгонки досить низька: для всіх плоских моделей похибка підгонки S_{Δ} значно перевищує похибку експерименту. Для вибору оптимальної моделі розглянемо детальніше точність підгонки одношарової моделі до результатів експерименту. На рис. 6.11 наведені експериментальні кутові залежності еліпсометричних параметрів $\Psi(\theta)$ і $\Delta(\theta)$ (точки) для різних часів обробки, а також результат підгонки моделі 1 (штрихпунктирні лінії). Для залежностей $\Delta(\theta)$ на початку та в кінці діапазону кутів падіння відповідність є незадовільною навіть за часу обробки $t = 1$ хв і досягає кількох градусів при $t=30$ хв. На рис. 6.12 показано абсолютні відмінності між експериментальною та модельною кривими: $\Delta_{\text{err}}(\theta) = |\Delta_{\text{calc}}(\theta) - \Delta_{\text{exp}}(\theta)|$. Кутова залежність похибки $\Delta_{\text{err}}(\theta)$ не є випадковою: зі збільшенням кута падіння до $\sim 50^\circ$

абсолютне значення похибки зменшується, після чого змінює знак і починає зростати. Подібне співвідношення має місце для моделі чистої поверхні (рис. 6.7).

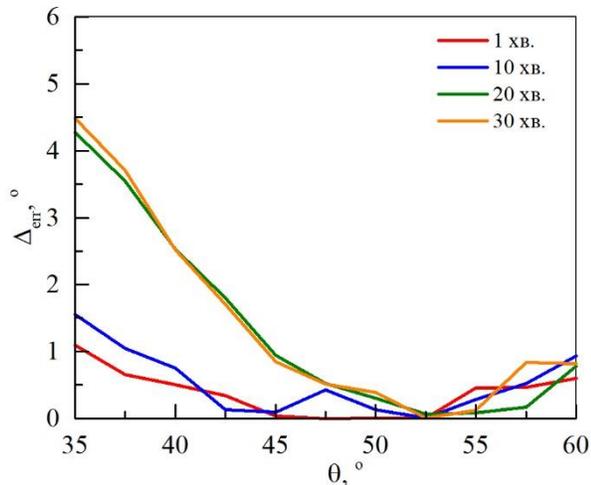


Рис. 6.12. Кутові залежності похибки підгонки моделі 1 $\Delta_{err}(\theta)$ для зразків з різним часом оксидування

Майже ідентичні результати були отримані для двошарової моделі (модель 2), тому вони не показані. Той факт, що ускладнення моделі не призводить до зменшення похибки підгонки, а сама кутова залежність похибки моделі не є випадковою, свідчить про те, що модель багатошарової плівки, що складається з однорідних плоских шарів, принципово не підходить для моделювання цієї системи.

Для з'ясування причини такої поведінки еліпсометричних параметрів досліджено просторову структуру оксидованого шару.

6.10. Просторова будова оксидованого шару

Як видно з рис. 6.3, поверхня зразка неоднорідна. Крім того, візуально неоднорідність має градієнт від центру до краю зразків. На рис. 6.13(a) показана фотографія зразка під час початкової стадії процесу МПО. У світлих ділянках окислення відбувається інтенсивніше (щільність дуг вище), ніж у темних.

Щоб з'ясувати природу та особливості цієї неоднорідності, було змодельовано розподіл напруженості електричного поля по поверхні зразка. Розрахунок проводився в моделі первинного розподілу струму. У припущенні про лінійну залежність густини струму від електричного поля для струму електроліту виконується закон Ома. У припущенні первинного розподілу струму також передбачається нескінченно швидка кінетика електродів, що призводить до незначних падінь потенціалу на межі розділу електрод-електроліт. Методика розрахунку детально описана в [390]. Роль оксидів при модифікації поверхні концентрованими потоками енергії вивчена в роботі [391]. Слід розуміти, що при накопиченні дефектів під дією зовнішніх чинників, значну роль відіграє тип кристалічної ґратки, та співвідношення динаміки утворення вакансій та міжвузловин в різних площинах.

Результати якісного моделювання показано на рис. 6.13(b). Напруженість електричного поля максимальна на краях зразка і спадає до центру, де вона залишається практично постійною (тобто в центрі є область, де електричне поле близьке до однорідного). Крім того, уздовж центральної лінії зразка напруженість електричного поля монотонно зростає від площини введення струму до протилежної грані. Результати моделювання добре якісно узгоджуються з візуальним розподілом інтенсивності світіння дуг під час МПО (рис. 6.13(a)) та з мікрофотографіями зразків (рис. 6.3).

Відповідно, на початку процесу MAO мікродуги нерівномірно розподілені по площі зразка (рис. 6.13(a)). Такий розподіл електричного поля і, відповідно, мікродуг по поверхні зразка призводить до нерівномірності товщини покриття (воно зростає інтенсивніше там, де мікродуг більше) та його оптичних констант, особливо на ранніх стадіях МПО.

Зі збільшенням кута падіння збільшується і площа зондуючого променя (на рис. 6.13, б еліпсами позначені зони зондування під різними кутами падіння).

Тобто промінь захоплює все нові ділянки поверхні з різними характеристиками, а отже, при різних кутах падіння вимірюються фактично різні поверхні.

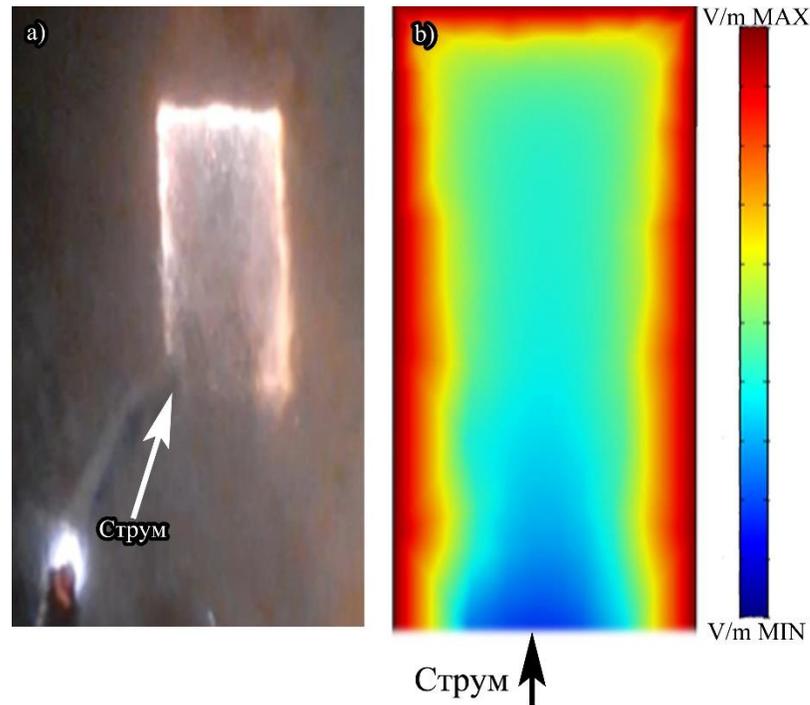


Рис. 6.13. Фото процесу МПО на початковій стадії (а) та результат розрахунку розподілу напруженості електричного поля по поверхні зразка (б) (еліпси показують контури зондуєчого променя під різними кутами падіння)

Відповідно, у даному випадку стандартна планарна модель є неадекватною, оскільки припускає незалежність параметрів поверхні від кута падіння зондуєчого випромінювання.

Проте слід зазначити, що зі збільшенням тривалості МПО модуль градієнта властивостей покриття (товщини та оптичних констант) зменшується, і плівка стає більш однорідною (див. рис. 6.3).

6.11. Кусково-одношарова модель покриття

Так, при використанні одношарової планарної моделі еліпсометрія дає можливість отримати усереднені по площі зондуєчого променя оптичні константи і товщину плівки. Але, оскільки в нашому випадку існує градієнт оптичних констант і товщини покриття по поверхні, використовувати

одношарову планарну модель, взагалі кажучи, некоректно. Це також впливає з великої систематичної похибки підгонки параметра Δ .

У результаті усередненні по всій поверхні (у всьому діапазоні кутів падіння $35\text{--}60^\circ$, рис. 6.13(б)) параметри можуть суттєво відрізнятись від усереднених по центральній частині поверхні (лише за $35\text{--}45^\circ$, Рис. 6.13(б)).

Вона послужила основою для побудови кусково-планарної моделі досліджуваної системи. А саме весь діапазон кутів падіння був розділений на два піддіапазони. У кожному піддіапазоні система була змодельована за допомогою одношарової моделі. Межа діапазонів була обрана так, щоб мінімізувати середні по діапазонах помилки підгонки параметра Δ .

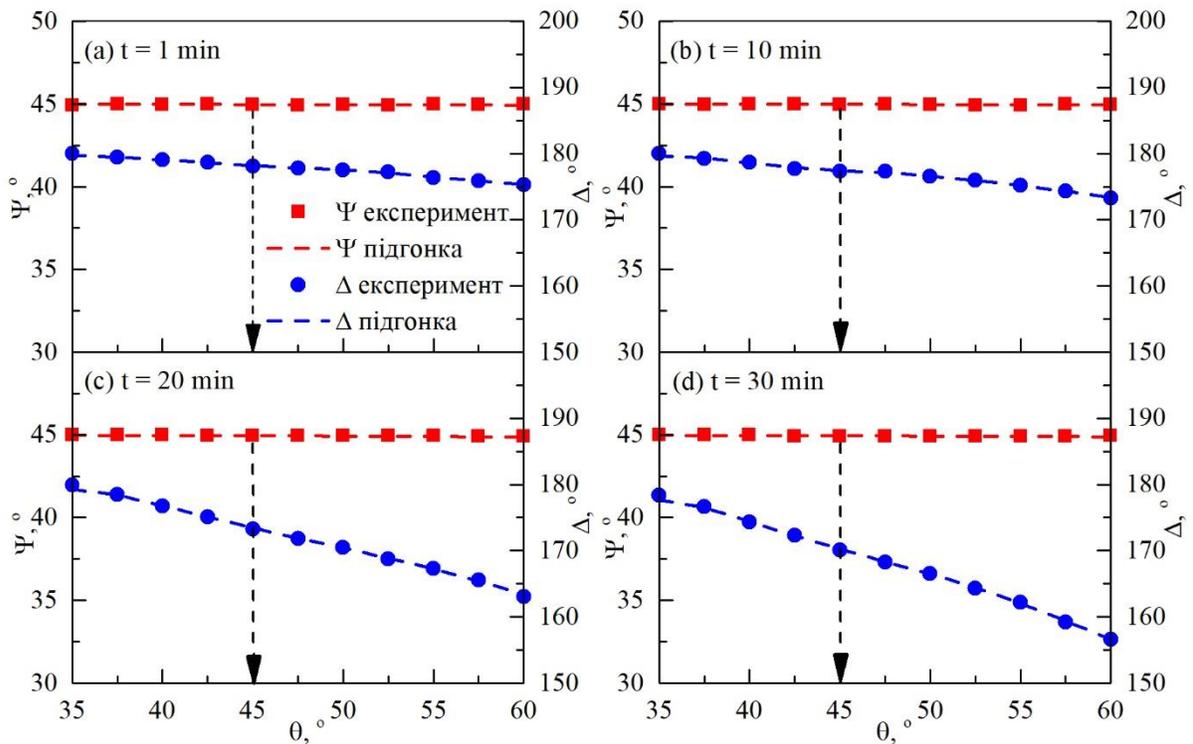


Рис. 6.14. Експериментальні дані еліпсометрії (точки) та результати підгонки за кусковою моделлю (лінії) для зразків із різним часом окисдування. Пунктирна стрілка вказує межі діапазонів

Виявилось, що 45° є оптимальною межею піддіапазонів. Це значення добре узгоджується з рис. 6.13(б), згідно з яким в діапазоні кутів падіння $35\text{--}45^\circ$

напруженість електричного поля є практично постійною по всьому перерізу пучка.

На рис. 6.14 показано найкращі результати цієї моделі. Як бачимо, запропонована кускова модель дозволила зменшити похибку підгонки на порядок (до рівня експериментальної похибки, табл. 6.5) та усунути систематичну похибку.

У таблиці 6.5 наведені результати підгонки параметрів описаної моделі. Перш за все, зауважимо, що для всіх зразків товщини, отримані в малокутовому діапазоні, менші, ніж у великокутовому. Це повністю узгоджується з міркуваннями вище (покриття товщі на краях зразка). Водночас із збільшенням часу обробки відносна різниця товщин (у відсотках) зменшується, що пов'язано з поступовим зменшенням градієнта напруженості електричного поля.

Оцінки показника заломлення n однакові для всіх зразків в обох діапазонах, що також свідчить про адекватність запропонованої моделі.

Таблиця 6.5

Оптимальні параметри кускової моделі з піддіапазонами кутів $35-45^\circ$ та $45-60^\circ$ та відповідними похибками підгонки.

| t, хв. | d, μm | | n | | k | | Похибки підгонки | | |
|-----------|------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------------------|--------------------|--------------------|
| | $35-45^\circ$ | $45-60^\circ$ | $35-45^\circ$ | $45-60^\circ$ | $35-45^\circ$ | $45-60^\circ$ | $S_\Psi, ^\circ$ | $S_\Delta, ^\circ$ | $S_\Sigma, ^\circ$ |
| 1 | 5,77 | 9,99 | 3,13 | 3,11 | 0,36 | 0,09 | 0,022 | 0,108 | 0,078 |
| 10 | 8,04 | 13,39 | 3,15 | 3,14 | 0,11 | 0,06 | 0,014 | 0,144 | 0,103 |
| 20 | 19,91 | 34,96 | 3,13 | 3,15 | 0,24 | 0,05 | 0,019 | 0,237 | 0,168 |
| 30 | 33,99 | 48,37 | 3,14 | 3,14 | 0,02 | 0,05 | 0,011 | 0,236 | 0,167 |

З іншого боку (див. табл. 6.5), оцінка коефіцієнта поглинання k зразків S_{1m} , S_{10m} , S_{20m} сильно залежить від діапазону кутів падіння (при великих кутах коефіцієнт поглинання менший). Це пов'язано з різною питомою кількістю

муліту на периферії та в центрі покриття. Як показано вище, на периферії зразка покриття росте швидше, ніж у центрі, тому концентрація муліту там нижча. Відповідно, ефективний коефіцієнт поглинання k також має бути там меншим, про що і свідчать еліпсометричні дані.

Коефіцієнт поглинання зразка S30m (час окислення 30 хв) практично не залежить від кута падіння, що свідчить про більш однорідний склад плівки.

Таким чином, окрім забезпечення гарної відповідності експериментальних даних, ця модель добре узгоджується з результатами інших методів та довідковими даними.

Висновки розділу 6

В розділі досліджено можливості суб-терагерцевої еліпсометрії для діагностики МПО-покриттів. Досліджено декілька зразків МПО-покриттів на алюмінії з різним часом обробки. Субтерагерцовий діапазон обрано через довжину хвилі зондуючого випромінювання (2,14 мм), яка значно перевищує розміри шорсткості досліджуваних об'єктів. Це дозволило використовувати наближення ефективного середовища для моделювання шорсткості та сильно неоднорідності покриттів. З результатів дослідження можна зробити наступні основні висновки:

1. Показано, що стандартні багат шарові планарні моделі не дозволяють з достатньою точністю описати дані експериментальної еліпсометрії для досліджуваних зразків (похибка підгонки моделі в кілька разів перевищує похибки вимірювань). Встановлено, що це є наслідком систематичної (регулярної) нерівномірності товщини отриманого покриття (в середині зразка плівка тонша, ніж на краях). Розрахунки показали, що нерівномірність товщини визначається розподілом електричного поля під час МПО.

2. Вперше запропоновано кускова модель для аналізу результатів багатокутової еліпсометрії. Показано, що ця модель дає змогу більш адекватно описувати поверхневі структури з градієнтом властивостей по поверхні зразка, ніж стандартні планарні моделі. Проте навіть при використанні одношарової моделі (модель 1) еліпсометрія дозволяла з достатньою точністю визначити середню товщину неоднорідних покриттів. Крім того, відхилення від одношарової моделі може бути мірою нерівномірності (насамперед у градієнті товщини по поверхні) покриття.

3. Правильність побудованої моделі підтверджується незалежними вимірюваннями поля товщини, складу та структури отриманих плівок.

4. Показано, що результати еліпсометричного експерименту в терагерцовому діапазоні практично нечутливі до параметрів металевої підкладки.

Таким чином, при аналізі даних еліпсометрії немає необхідності визначати оптичні константи окремої підкладки з високою точністю; довідкових даних про її матеріал достатньо. Крім того, це означає, що результати, отримані в цій роботі, будуть справедливими для широкого діапазону структур діелектрик-метал.

5. Завдяки еліпсометрії вперше проведено оцінку оптичних констант муліту в суб-ТГц діапазоні.

6. В цілому показано, що терагерцова багатокутова еліпсометрія є ефективним методом неруйнівного експрес-контролю товщини та параметрів МПО-покриттів. Цей метод дуже чутливий до змін поверхні навіть на ранніх стадіях формування покриття, коли інші методи (такі як XRD) ще не виявляють жодних змін поверхні.

РОЗДІЛ 7

ВИЗНАЧЕННЯ ПОРИСТОСТІ ТА ВОЛОГОСТІ ГРАНУЛЬОВАНОГО АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ ЗА ДОПОМОГОЮ СУБ-ТГЦ ЕЛІПСОМЕТРІЇ

В розділі досліджуються можливості субтерагерцевої багатокутової еліпсометрії у якості експрес-методу визначення пористості (об'єму пор) і вологості активованого вугілля. Інтерес до використання еліпсометрії пов'язаний з високою точністю, відтворюваністю та відносною простотою експерименту. Велика довжина хвилі ($\lambda = 0,3-3$ мм) в субтерагерцевій еліпсометрії дає змогу вважати активоване вугілля ефективним середовищем, що повинно дозволити розрахувати об'ємну частку пор у зразку. Крім того, субтерагерцева еліпсометрія добре зарекомендувала себе в деяких інших застосуваннях, пов'язаних з дослідженням неоднорідних матеріалів (розділи 4-6). Результати досліджень опубліковано в роботах [392, 393].

7.2. Еліпсометрія та оцінка її можливостей для визначення пористості активованого вугілля

Для оцінки можливості терагерцевої еліпсометрії визначати пористість АВ і вплив вологи на результати вимірювань було виконано розрахунки ефективних оптичних констант (n і k), а також коефіцієнта відбиття R для активованого вугілля з різними об'ємними частками вугілля f_c і відносній вологості φ (частка пор, заповнених водою). Розрахунки проводилися в моделі ВЕМА для зондуючого випромінювання частотою 0,14 ТГц (довжина хвилі $\lambda = 2,14$ мм). Оптичні константи компонентів прийнято рівними $n = 350$ і $k = 350$ для вугілля і $n = 3,02$ і $k = 1,71$ для води [394]. На рис. 7.1 показані результати розрахунків (деякі в логарифмічних координатах для кращого представлення діапазону низької f_c).

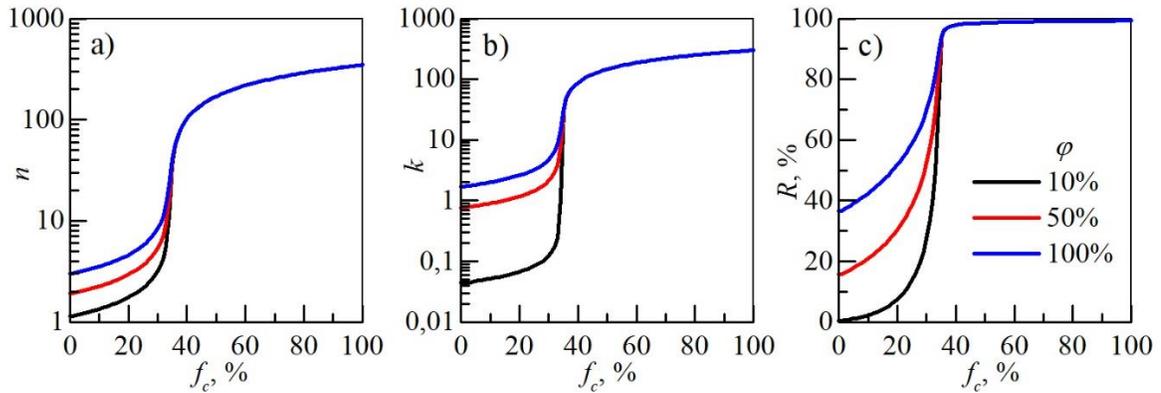


Рис. 7.1. Розрахункові залежності оптичних констант n (а), k (б) і відбивної здатності R (в) від об'ємної частки вугілля f_c для $q = 1/3$ та різних значень вологості φ

З графіків видно, що залежність оптичних констант від частки вуглецю f_c має сильно нелінійний характер. При $f_c < 35\%$ оптичні константи монотонно зростають зі збільшенням похідної і на $f_c \approx 35\%$ досягають значень $n \approx 55$ і $k \approx 54$ за всіх рівнів вологості. Далі зростання n і k сповільнюється. Відповідно, коефіцієнт відбиття R швидко монотонно зростає і на $f_c \approx 35\%$ досягає значення $\sim 96\%$, після чого повільно монотонно прагне до 100% .

Волога не впливає на якісну поведінку залежностей, але загалом відзначимо, що збільшення вмісту води призводить до помітно вищих значень оптичних констант і відбивної здатності в області малих значень f_c . Це означає, що: 1) при розрахунку оптичних констант необхідно враховувати вологість і 2) вміст води можна визначити за даними еліпсометричного експерименту.

Еліпсометрія зазвичай застосовується для дослідження матеріалів з відносно низькими оптичними константами, при яких коефіцієнт відбиття не досягає 100% . Крім того, для визначення пористості від вологості повинні залежати еліпсометричні параметри. Для більш детального аналізу діапазону вимірювання пористості АВ, за допомогою еліпсометрії, було розраховано

залежності еліпсометричних параметрів від об'ємної концентрації вугілля при різних значеннях вологості (рис. 6.2).

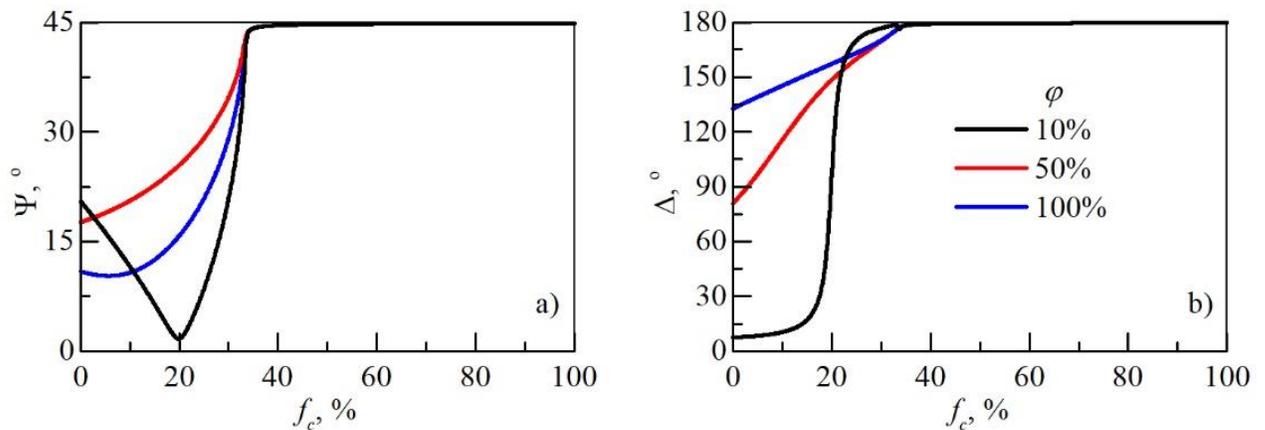


Рис. 7.2. Залежності еліпсометричних параметрів Ψ та Δ від об'ємної частки вугілля f_c , розрахованих у моделі чистої поверхні для різних значень вологості φ

На рис. 7.2 видно, що в межах $f_c = 0-35\%$, еліпсометричні параметри істотно залежать від f_c . При $f_c > 35\%$ значної залежності немає. Відповідно, можна зробити висновок, що еліпсометрія придатна для дослідження активованого вугілля, якщо пористість не нижче $60 \div 65\%$ ($f_c < 35 \div 40\%$). Далі описуються зразки досліджуваного активованого вугілля та результати експерименту.

7.3. Зразки та результати експериментів

У роботі досліджувалися циліндричні гранули активованого вугілля (рис. 7.3(a)) фірми CarboTech марки C40/4 (діаметр $d = 4$ мм) і фірми HAYCARB марки PH-1026 (діаметр $d = 2$ мм). Нижче вони позначаються як AC4 і AC2 відповідно. Відповідно до технічної документації, ці гранули мають пористість $71 \div 75\%$ (AC4) і $68 \div 74\%$ (AC2). Висота h вихідних гранул обох марок мала значну різницю у межах $5 \div 8$ мм.

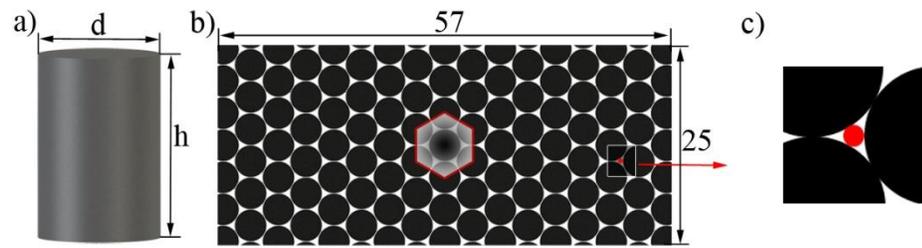


Рис. 7.3. Схематичне зображення гранули АВ (а), зразка для еліпсометричних досліджень (б) та міжзеренного простору (в)

Для порівняння структури обох матеріалів, були зроблені SEM-зображення. Для ілюстрації на рис. 7.4 наведено приклади типових SEM зображень гранул обох сортів.

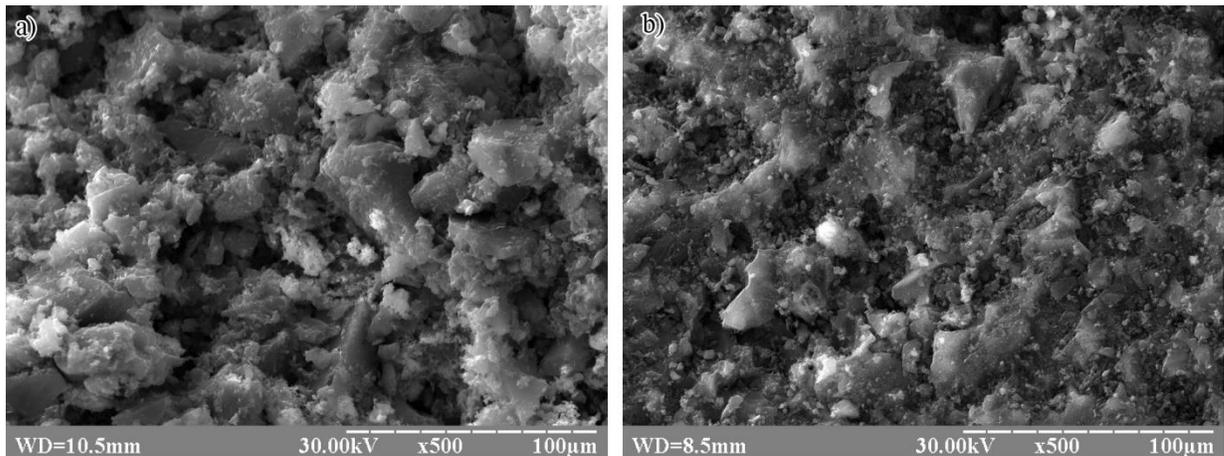


Рис. 7.4. SEM-зображення гранул AC4 (а) і AC2 (б)

Аналіз SEM-зображень показав, що зразки гранул AC4 і AC2 ідентичні за структурою і мають статистично однаковий розмір пор. Також було визначено елементний склад обох сортів гранул за допомогою EXD-аналізу (табл. 1 і 2). З таблиць видно, що відносна кількість основних елементів (С і О) близька, що також вказує на подібні значення пористості для обох сортів активованого вугілля.

У нашому випадку для еліпсометричних вимірювань поверхня зразка повинна мати розмір не менше 50×20 мм. Крім того, еліпсометрія дуже чутлива

не тільки до фізичних властивостей поверхні, але й до її геометрії [238]. Враховуючи, що гранули активованого вугілля були циліндричними, з діаметром d (4 мм і 2 мм) і висотою h (від 5 до 8 мм) (рис. 7.4 (а)), були підготовлені спеціальні зразки з плоскими поверхнями та оптимальним наповненням матеріалу. щоб мінімізувати потенційний вплив якості поверхні на результати вимірювань. Для цього гранули активованого вугілля наклеювалися на підкладку з епоксидного скловолокна розміром 57×25 мм у такому порядку, щоб центри їх основ розташовувалися на гексагональній решітці (рис. 7.3, б). Таке розташування забезпечує теоретично максимально можливу щільність упаковки гранул ($\sim 0,91$) і, відповідно, мінімальний і водночас відомий міжзерновий простір. Характерний розмір проміжків між гранулами (діаметр кола, вписаного в міжзерновий простір, рис.4(в)) становить $0,16d$. Для гранул АС4 це відповідає приблизно $0,3\lambda$, тоді як для гранул АС2 це приблизно $0,15\lambda$. Таким чином, для обох типів гранул розмір міжзернового простору значно менший за довжину хвилі зондуючого випромінювання. Це дає основу для застосування апроксимації ефективного середовища для моделювання поверхні цих зразків.

Таблиця 7.1

Елементний склад гранул АС4 за даними аналізу EDX.

| Елемент | C | O | Ca | K | Fe | Si | S | Mg |
|----------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Вміст, % | 50,37 | 43,86 | 1,25 | 1,20 | 1,19 | 0,91 | 0,64 | 0,58 |

Таблиця 7.2

Елементний склад гранул АС4 за даними аналізу EDX.

| Елемент | C | O | K | S | Si | Fe |
|----------|-------|-------|------|------|------|------|
| Вміст, % | 50,22 | 43,24 | 2,73 | 1,99 | 1,36 | 0,46 |

Таким чином було підготовлено два зразки: один із гранулами розміром $4 \times 2,5$ мм (зразок S4) та інший із гранулами розміром $2 \times 2,5$ мм (зразок S2). У гранул AC4 і AC2 була невелика різниця у діаметрі (від 3,8 до 4,2 мм і від 1,8 до 2,3 мм відповідно), що призвело до коефіцієнтів упаковки 0,79 для зразка S4 і 0,77 для зразка S2.

Результати еліпсометричних вимірювань (залежності еліпсометричних параметрів Ψ і Δ від кута падіння зондуючого випромінювання θ) для зразків S4 і S2 наведено на рис. 7.5.

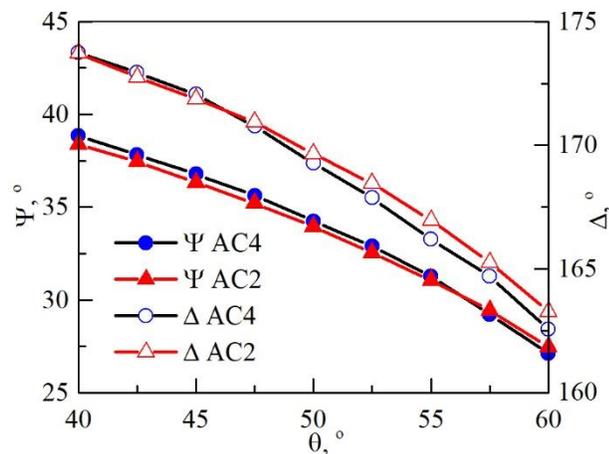


Рис. 7.5. Кутові залежності еліпсометричних параметрів Ψ та Δ для зразків S4 та S2

З графіків видно, що для обох зразків еліпсометричні параметри монотонно зменшуються зі збільшенням кута падіння. Це типова поведінка, з якої можна зробити висновок, що планарні моделі поверхні можуть використовуватись у якості першого наближення для обробки експериментальних результатів. Якісно залежності $\Psi(\theta)$ та $\Delta(\theta)$ для обох зразків подібні, але кількісно відрізняються на $\sim 0,5 \div 1,5^\circ$, що значно перевищує похибку експерименту. Нижче наведені результати обробки та моделювання експериментальних даних.

7.4. Аналіз та моделювання результатів експерименту

Для визначення пористості гранул АВ методом еліпсометрії розроблено триетапну процедуру обробки експериментальних даних. На першому етапі визначались ефективні оптичні константи зразків; на другому етапі оцінювались оптичні константи гранул, на третьому – їх пористість та вологість. Додатково було проведено аналіз впливу вологи на отримані результати.

7.4.1 Оптичні константи зразків: модель чистої поверхні. Для визначення пористості гранул активованого вугілля спочатку необхідно визначити ефективні оптичні константи окремої гранули, для чого необхідно виключити вплив міжзеренного середовища (повітря) на еліпсометричні дані. Спочатку визначаються оптичні константи досліджуваних зразків (гранул і міжзеренного простору) в моделі голої поверхні. Придатність використання цієї моделі обґрунтовується високим очікуваним коефіцієнтом поглинання (рис. 2) і, як наслідок, малою глибиною проникнення (<100 мкм) зонduючого випромінювання в зразок порівняно з висотою гранули (2,5 мм).

Результати підгонки моделі чистої поверхні до експериментальних даних показано на рис. 7.6. На рис. 7.6(a), (b) показані експериментальні дані (точки) та результати підгонки (лінії), рис. 7.6(c), (г) — різниці між ними ($\delta\Psi = \Psi_{\text{exp}} - \Psi_{\text{fit}}$, $\delta\Delta = \Delta_{\text{exp}} - \Delta_{\text{fit}}$). Можна побачити (рис. 7.6(a), (b)), що якісно модель голої поверхні адекватно описує експеримент. Проте для обох зразків похибки $\delta\Psi$ і $\delta\Delta$ в середньому перевищують експериментальну похибку еліпсометра. А саме, вони становили $0,174^\circ$ та $0,321^\circ$ для зразка S4 та $0,120^\circ$ та $0,114^\circ$ для зразка S2 відповідно. Крім того, всі різниці криві (рис. 7.6(c), (d)) мають систематичну залежність від кута падіння, яка посилюється зі збільшенням кута. Усе це свідчить про неповну адекватність моделі голої поверхні.

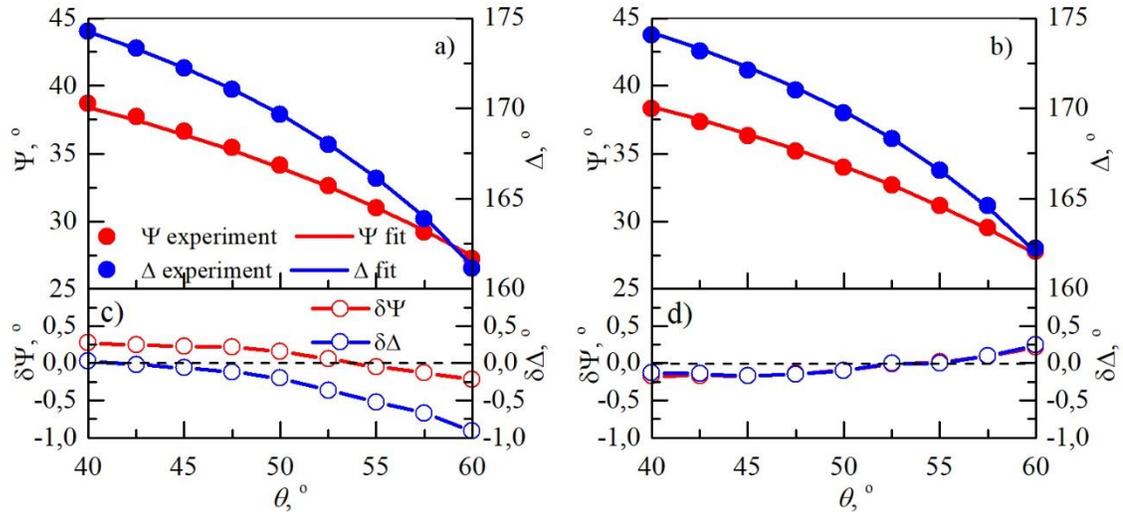


Рис. 7.6. Кутові залежності експериментальних значень еліпсометричних параметрів (Ψ , Δ), розрахунок в моделі чистої поверхні (а), (б) та їх різниця $\delta\Psi$ і $\delta\Delta$ (в), (г) для зразків S4 (а), (в) та S2 (б), (д)

На рис. 7.7 наведено кутові залежності ефективних оптичних констант зразків, розрахованих в моделі чистої поверхні для кожного кута падіння окремо.

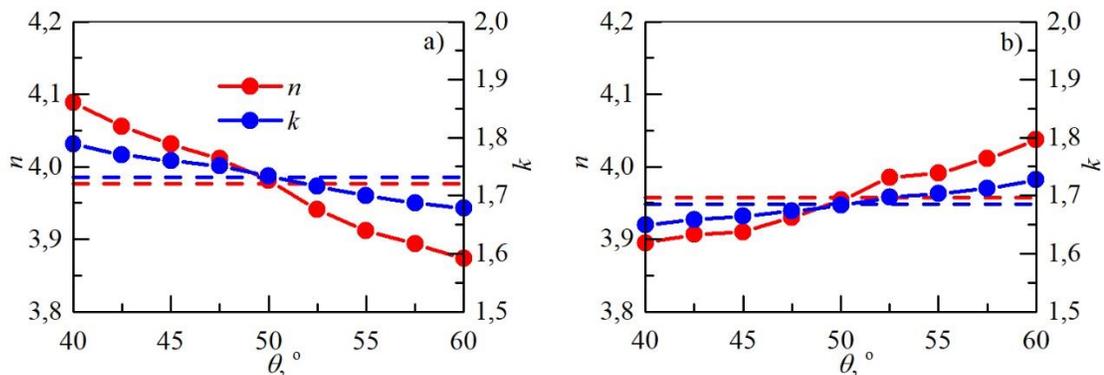


Рис. 7.7. Кутові залежності ефективних оптичних констант $n(\theta)$ та $k(\theta)$, розрахованих у моделі чистої поверхні для зразків S4 (а) та S2 (б)

При адекватній моделі поверхні, $n(\theta)$ і $k(\theta)$ повинні бути випадковим чином розподілені навколо середнього значення (штрихові лінії на рис. 7.7). З рисунків видно, що існує значна залежність ефективних оптичних констант, розрахованих у моделі чистої поверхні, від кута падіння. Це означає, що вибрана модель

некоректна. Некоректність пов'язана зі структурою зразка, а саме з наявністю вертикальних зазорів між гранулами. З точки зору оптичних констант, матеріал зразка є сумішшю матеріалу гранул і повітря. Для моделювання таких матеріалів розроблено модифіковану модель ефективного середовища (3), у якій коефіцієнт екранування q залежить від кута падіння ($q \neq 1/3$). Нижче ця модель розглянута детально.

7.4.2 Оптичні константи зразків і гранул: модель ефективного середовища зі змінним q . Як зазначалося вище, матеріал зразка буде розглядатися як ефективне середовище (3), яке складається з вертикальних шарів активованого вугілля та повітря (рис. 7.3(b)). При багатокуткових еліпсометричних вимірюваннях кут між вектором E і напрямком шарів залежить від кута падіння θ . Відповідно, зі зміною кута падіння змінюється і коефіцієнт екранування q .

Тому для опису впливу залежності n і k від θ (рис. 7.7) і розрахунку ефективних оптичних констант окремих гранул була розроблена та застосована модель ефективного середовища зі змінним коефіцієнтом екранування $q(\theta)$. У рамках цієї моделі діелектрична проникність ε_g гранули при заданому куті падіння θ розраховується за формулою:

$$\varepsilon_g(\theta) = \frac{\varepsilon_s(\theta)\varepsilon_a(k(\theta)f_a - f_g) - k(\theta)\varepsilon_s(\theta)}{\varepsilon_s(\theta)(f_a - k(\theta)f_g) - \varepsilon_a} \quad (7.1)$$

де ε_a – діелектрична проникність повітря, $\varepsilon_s(\theta)$ – діелектрична проникність зразка, розрахована за експериментальними даними в моделі чистої поверхні (розділ 4.1), $\kappa(\theta) = (1 - q(\theta))/q(\theta)$, f_a та f_g – частки повітря та гранул відповідно. Таким чином, питання про залежність оптичних констант від кута падіння θ , яке виникає при використанні моделі чистої поверхні, зводиться до пошуку такої залежності $q(\theta)$, для якої діелектрична проникність ε_g гранули (7.1) не залежать від θ . Розроблений метод визначення оптимальної залежності $q(\theta)$ описана нижче.

Еліпсометричні вимірювання проводилися для набору кутів падіння $\{\theta_i\}$ ($i=1\dots N$). Відповідно, для кожного θ_i необхідно визначити значення $q_i=q(\theta_i)$. Оскільки оптичні константи гранул не повинні залежати від кута падіння, q_i буде вибрано таким чином, щоб дисперсія σ^2 значень $\varepsilon_g(\theta_i)$ була мінімальною.

Нехай $q = (q_1, q_2, \dots, q_N)$, $q_i \in [0, 1]$, тоді:

$$\sigma_\varepsilon^2(q) = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (\varepsilon_g(q_i) - \varepsilon_{avg}(q))^2, \quad (7.2)$$

$$\varepsilon_{avg}(q) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon_g(q_i), \quad (7.3)$$

де $\varepsilon_g(q_i)$ — діелектрична проникність гранул при коефіцієнті екранування q_i , $\varepsilon_{avg}(q)$ — середнє значення діелектричної проникності гранул, що відповідає вектору коефіцієнтів екранування q .

Тоді задача знаходження оптимального q^* має вигляд:

$$q^* = \arg \min_q \sigma_\varepsilon^2(q). \quad (7.4)$$

Далі $\varepsilon_g = \varepsilon_{avg}(q^*)$ приймається за істинне значення діелектричної проникності матеріалу гранули.

Результати розв'язання вище описаної задачі (7.4) для зразків S4 та S2 представлені на рис. 7.8.

З рисунку видно, що зі збільшенням кута падіння для зразка S4 коефіцієнт екранування q зростає, а для S2 — зменшується. Цей ефект пов'язаний з геометрією гранул і міжзернового простору. Так, для зразка S4 (діаметр гранул $d = 4$ мм, висота $h = 2,5$ мм) $h < d$, тобто ефект екранування більш виражений вздовж гранули, що збільшує коефіцієнт екранування зі збільшенням кута падіння. Для зразка S2 (діаметр гранул $d = 2$ мм, висота $h = 2,5$ мм), навпаки, $h > d$, відповідно коефіцієнт екранування має зменшуватися зі збільшенням кута падіння. Саме така тенденція має місце на рис. 7.8. Крім того, для зразка S4

залежність $q(\theta)$ є значно більш вираженою, ніж для зразка S2. Це пояснюється зменшенням невідповідності між d і h і зменшенням абсолютного розміру міжзеренних пор, тобто вищою середньою однорідністю зразка S2 (це також підтверджується близькістю $q(\theta)$ до $1/3$, що відповідає повністю ізотропному однорідному середовищу). Усе це підтверджує коректність побудованої моделі.

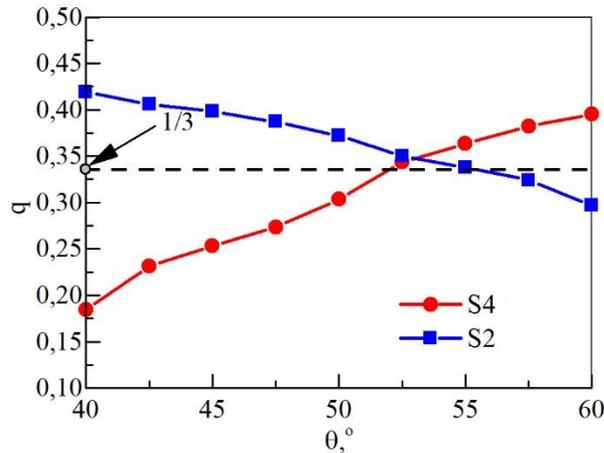


Рис. 7.8. Результати підгонки моделі ефективного середовища зі змінним q для зразків S4 та S2

У табл. 7.3 наведено оптичні константи n і k гранул AC4 і AC2, отримані в результаті розв'язання задачі (7.4), їх середні квадратичні відхилення (σ_n і σ_k) для всіх кутів падіння, а також абсолютні різниці n і k для двох типів гранул (рядок $|AC4 - AC2|$). Отримані середні квадратичні відхилення для всіх оцінок менше 0,01, що відповідає точності експерименту. Очевидно, що оцінки показника заломлення n і коефіцієнта поглинання k для гранул дуже близькі ($|n_{AC4} - n_{AC2}| = 0,061$, $|k_{AC4} - k_{AC2}| = 0,009$), що корелює з даними SEM і характеристиками гранул, наданими виробниками.

Різницю в оптичних константах гранул AC4 і AC2 можна пояснити як похибкою еліпсометричного експерименту, так і високою чутливістю оптичних констант до значення f_c в розглянутому діапазоні (див. рис. 7.1, а, б). Дійсно, при $f_c \approx 30\%$ похідна $dn/df_c = 0,50 \div 1,00\%^{-1}$, а $dk/df_c = 0,02 \div 0,46\%^{-1}$. Відповідно,

отримані відмінності оптичних констант для гранул AC4 і AC2 можуть бути пов'язані з фактичною різницею пористості f_c менше 1%, що повністю відповідає специфікаціям гранули.

Таблиця 7.3

Оптичні константи гранул AC4 і AC2 у моделі ефективного середовища зі змінним q

| Гранула | n_{av} | σ_n | k_{av} | σ_k |
|---------|----------|------------|----------|------------|
| AC4 | 4.711 | 0.0029 | 2.107 | 0.0077 |
| AC2 | 4.770 | 0.0054 | 2.098 | 0.0057 |
| AC4-AC2 | 0.61 | | 0.009 | |

На рис. 7.9 показано кутові залежності оптичних констант, розрахованих за допомогою моделі ефективного середовища зі змінним q .

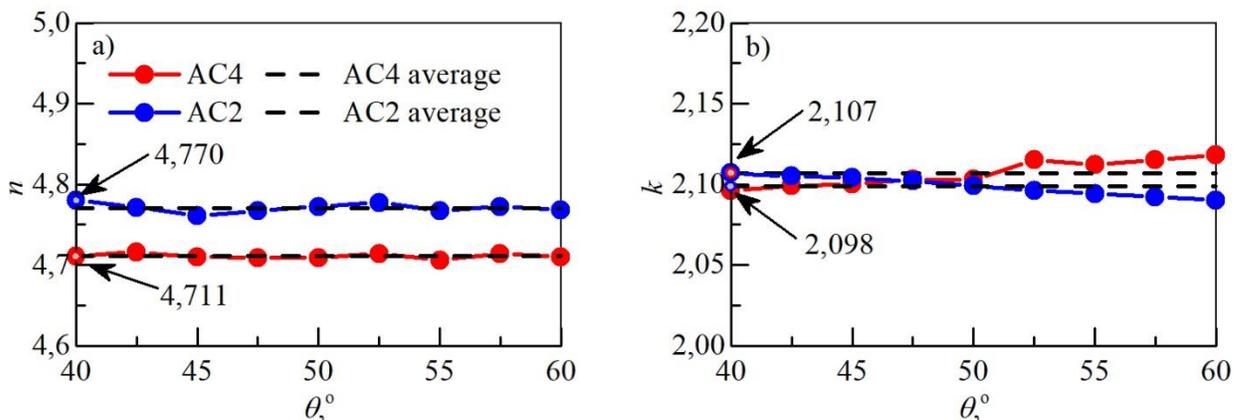


Рис. 7.9. Кутові залежності оптичних констант n і k гранул AC4 і AC2 (суцільні лінії) їх середні значення, отримані за допомогою моделі ефективного середовища зі змінним q (штрихові лінії)

Пунктиром позначені значення, що відповідають рішенню задачі (7) (див. табл. 7.3). З графіків видно, що тепер кутові залежності $n(\theta)$ і $k(\theta)$ не мають значного тренду і мають випадкові відхилення від середнього значення. Це разом

із фізично обґрунтованою поведінкою кутових залежностей $q(\theta)$ свідчить про адекватність запропонованої моделі.

Після визначення ефективних оптичних констант окремих гранул, може бути розрахована їх пористість в наближенні ефективного середовища Бруггемана (формула (3) при $q = 1/3$). Однак у загальному випадку гранули містять вологу, яка обов'язково накопичується в АВ і її необхідно враховувати при розрахунках (див. рис. 7.1).

7.4.3 Вплив вологи на оптичні властивості гранул АВ. Щоб зрозуміти, яким чином слід враховувати вологість гранул в розрахунках, необхідно було з'ясувати її вплив на результати суб-ТГц еліпсометрії та рефлектометрії. Насамперед було виміряно залежності еліпсометричних параметрів Ψ та Δ від величини m (масової частки максимально можливої кількості вологи) вологи в зразку (рис. 7.10).

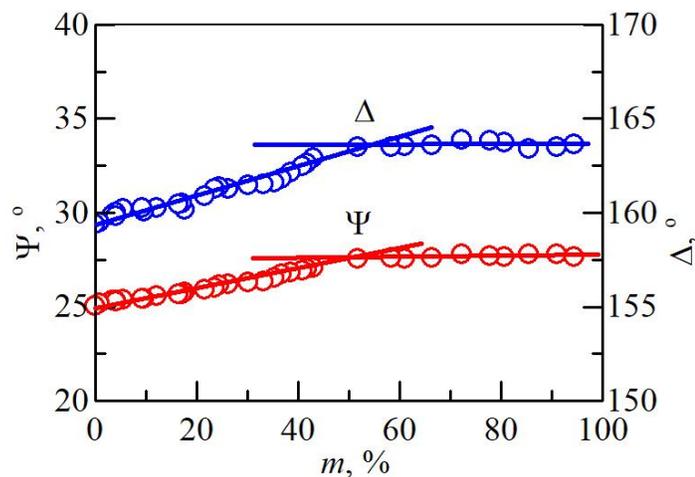


Рис. 7.10. Експериментальні залежності еліпсометричних параметрів Ψ та Δ від величини m для зразка S4

Ці залежності були отримані наступним методом. Спочатку зразок був висушений в сушильній шафі при 300 °C протягом 1,5 годин, а потім зважений. Отримана маса зразка (без маси підкладки) приймалась за масу при нульовому

вмісті вологи. Після цього було виміряно нормальний коефіцієнт відбиття R_{refl} та еліпсометричні параметри Ψ і Δ при куті падіння $\theta = 60^\circ$. Далі зразок поміщався в парову баню на 1-7 хвилин (чим довша витримка, тим вище вміст вологи), після чого знову проводилось зважування та вимірювання. Описану процедуру повторювалась, поки маса m зразка не досягла насичення. Ця маса приймалась за вологість 100%. Далі були розраховані залежності оптичних констант гранул $n(m)$, $k(m)$ (рис. 7.11(a)) та нормального коефіцієнта відбиття $R_{\text{ell}}(m)$ (рис. 7.11(b), червоні точки) з експериментальних залежностей $\Psi(m)$ і $\Delta(m)$ за допомогою рівнянь (7.2), (7.4) при $q = q(60^\circ)$. Експериментальна залежність $R_{\text{refl}}(m)$ також показана на рис. 7.11(b) (сині точки).

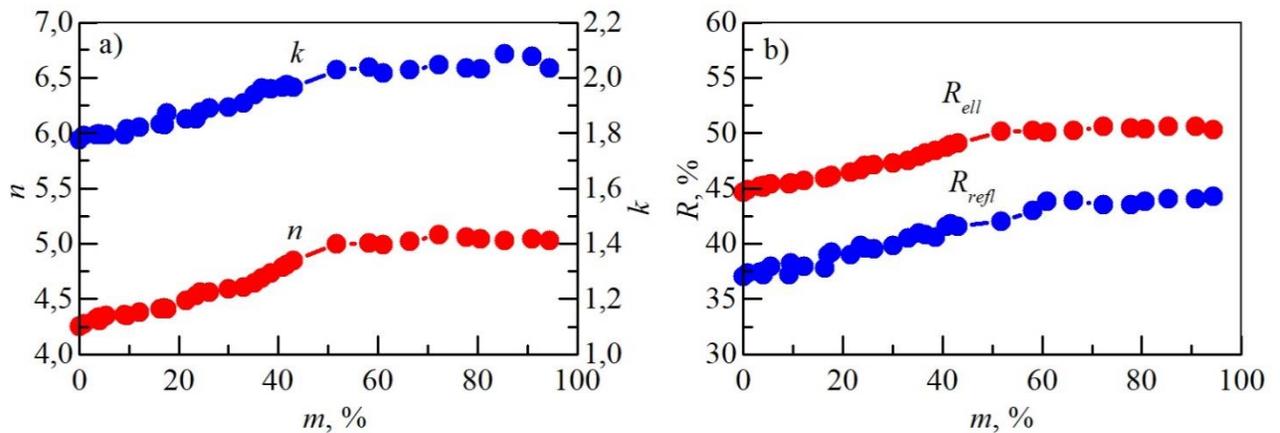


Рис. 7.11. Залежності оптичних констант n і k (а), а також нормального коефіцієнта відбиття R (б) від кількості води m у зразку S4

З рис. 7.11 видно, що при зміні маси води m від 0 до $\sim 60\%$ еліпсометричні параметри монотонно та майже лінійно (показано прямими лініями на малюнку) змінюються на $\sim 2^\circ$ (Ψ) та $\sim 3^\circ$ (Δ). Це призводить до монотонної зміни оптичних констант на $\sim 1,7$ (n) і $\sim 0,3$ (k) у цьому діапазоні m (рис. 7.11(a)). При $m > 60\%$ еліпсометричні параметри (і, відповідно, оптичні константи) залишаються практично постійними.

Коефіцієнт відбиття також монотонно зростає з ростом m (рис. 7.11(b)). Слід зазначити, що в усьому діапазоні m експериментальне значення коефіцієнта відбиття R_{refl} (рис. 7.11(b), синя лінія) приблизно на 6÷7% менше, ніж R_{el} , розраховане за даними еліпсометрії (рис. 7.11(b), червона лінія). Цей ефект пояснюється тим, що рефлектометрія набагато чутливіша, за еліпсометрію, до розсіювання зондуючого випромінювання шорсткою поверхнею. Тому, якщо шорсткість значна, дані рефлектометрії завжди нижчі, ніж оцінки за даними еліпсометрії.

З рис. 7.11 випливає, що при відносній вологості $m < 60\%$ як пористість, так і вологість можна визначити за даними еліпсометрії. Крім того, якщо незалежні дані про вміст води відсутні, її необхідно визначати одночасно з пористістю. Більш детально процедура оцінки пористості та вологості наведена в наступному підрозділі.

7.4.4 Визначення пористості та вологості гранул АВ. Як зазначалося вище, для зв'язку пористості та вологості гранул з їх оптичними константами було використано трикомпонентне наближення ефективного середовища Бруггемана [258]:

$$f_c \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_g}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_g} + f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_g}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_g} + f_w \frac{\varepsilon_w - \varepsilon_g}{\varepsilon_w + 2\varepsilon_g} = 0, \quad (7.5)$$

де ε_g – ефективна діелектрична проникність гранул; ε_c , ε_a , ε_w – діелектричні проникності вугілля, повітря та води відповідно; f_c , f_a , f_w – їх об'ємні частки в гранулах ($f_c + f_a + f_w = 1$).

Для одночасної оцінки пористості та вологості гранул активованого вугілля необхідно мати принаймні два (або краще більше) незалежних вимірювання еліпсометричних параметрів для зразків з однаковою вологістю та пористістю. У нашому випадку вимірювання під різними кутами падіння використовували у

якості незалежні вимірювання (рис. 7.5). У результаті була отримана перевизначена система з $N=9$ рівнянь з двома невідомими (f_c і f_w), яка розв'язувалася методом найменших квадратів:

$$\sum_{i=1}^N [(\Psi_i - \Psi_{calc}(f_c, f_w, \theta_i))^2 + (\Delta_i - \Delta_{calc}(f_c, f_w, \theta_i))^2] \rightarrow \min_{f_c, f_w}, \quad (7.6)$$

де Ψ_i та Δ_i – експериментальні значення параметрів еліпсометрії при куті падіння θ_i , Ψ_{calc} та Δ_{calc} – розрахункові для кожного θ_i .

$\Psi_{calc}(f_c, f_w)$ і $\Delta_{calc}(f_c, f_w)$ в (7.6) обчислюються згідно з алгоритмом, показаним на рис. 7.12. Спочатку задаються значення f_c і f_w (крок 1). Далі, з рівняння (7.5) знаходиться ефективна діелектрична проникність ε_g окремої гранули (крок 2). Далі, використовуючи вже відомі залежності $q(\theta)$ (рис. 7.8), розраховується кутова залежність ефективної діелектричної проникності $\varepsilon_s(\theta)$ зразка в цілому за рівнянням (7.1) (крок 3). На кроці 4, $\varepsilon_s(\theta)$ підставляється в (1.9), з якого обчислюються Ψ_{calc} і Δ_{calc} для кожного кута падіння θ_i .

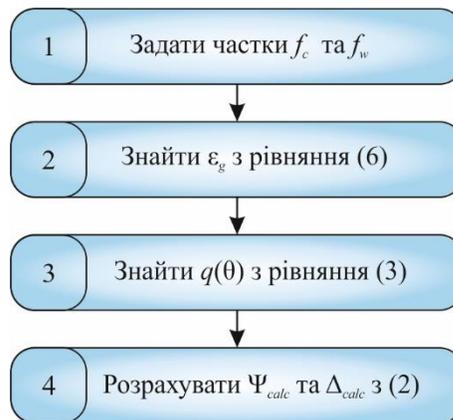


Рис. 7.12. Алгоритм розрахунку еліпсометричних кутів Ψ_{calc} та Δ_{calc} зразків у (7.6) для фіксованих значень f_c та f_w

Результати підгонки f_c і f_w для гранул АС2 і АС4 наведені на рис. 7.13 і в табл. 7.4. З рисунку видно, що якість підгонки краща, ніж в моделі чистої поверхні (рис. 7.6), а середні похибки ($\delta\Psi$ і $\delta\Delta$) менші за похибку експерименту

(табл. 7.4). Рішення задачі (7.6) також наведено в таблиці 7.4 разом із даними виробників щодо пористості (P_{ref}). Видно, що для обох зразків отримана пористість збігається з даними виробників.

Таблиця 7.4

Результати вирішення задачі (7.6).

| Зразок | $(1-f_c)$ | P_{ref} | f_w | $\delta\Psi$ | $\delta\Delta$ |
|--------|-----------|-----------|-------|--------------|----------------|
| S4 | 0.732 | 0.71-0.75 | 0.416 | 0.016 | 0.033 |
| S2 | 0.729 | 0.68-0.74 | 0.408 | 0.011 | 0.034 |

Важливо зазначити, що отримане значення об'ємного вмісту води по даним еліпсометрії, $f_w \approx 0,4$, для обох зразків означає, що 56% об'єму пор у зразках становить AC4 (a) та AC2 (b) зайняті водою. Висока оцінка вологості, отримана з еліпсометричних вимірювань в кімнатних умовах, пов'язана з особливостями розподілу води в зразках через структуру поверхневого шару (про що йдеться нижче). Високий вміст води в поверхневому шарі також підтверджується високими значеннями концентрації кисню, отриманими за допомогою EDX (табл. 7.1 і 7.2).

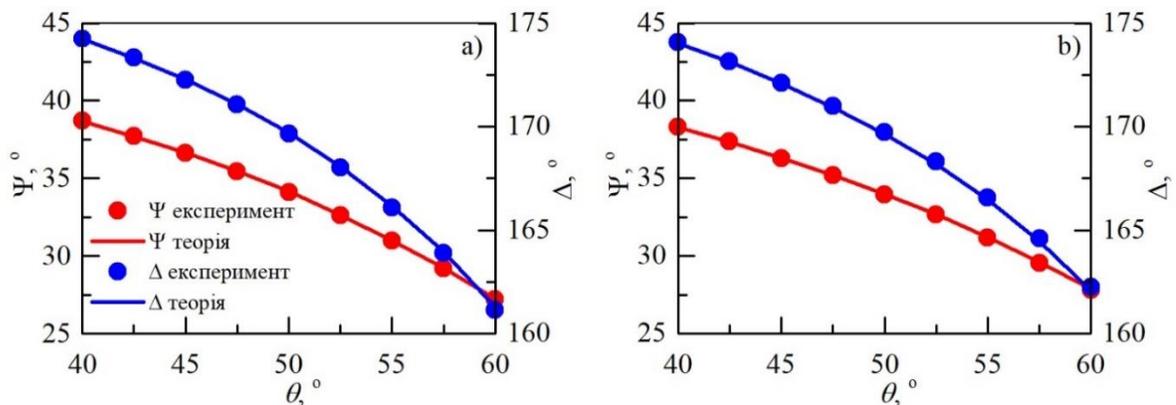


Рис. 7.13. Результати підгонки (суцільні лінії) пористості f_c і вологості f_w гранул AC4 (a) і AC2 (b) до еліпсометричного експерименту (крапки)

Слід зазначити, що глибина проникнення ТГц випромінювання в зразок АВ не перевищує 100 мкм. Відповідно, параметри m (масова вологість) і f_w (об'ємна вологість) характеризують у нашому випадку різні величини. А саме, m – фактична кількість води у всьому об'ємі зразка, а f_w – кількість води в поверхневому шарі, товщина якого менше 100 мкм. Водночас відомо, що при низькій вологості поверхня гранули АВ, як правило, більш гігроскопічна, ніж її об'єм. У результаті значення f_w при буде вищим за m (низькій вологості). Далі порівняємо, як пов'язані ці дві оцінки вмісту води.

На рис. 7.14 показано залежність параметра f_w від масової вологості m для зразка S4. Для $m < 60\%$ f_w лінійно залежить від m (коефіцієнт Пірсона $r^2 = 0,97$). Потім залежність $f_w(m)$ досягає насичення приблизно на 65%.

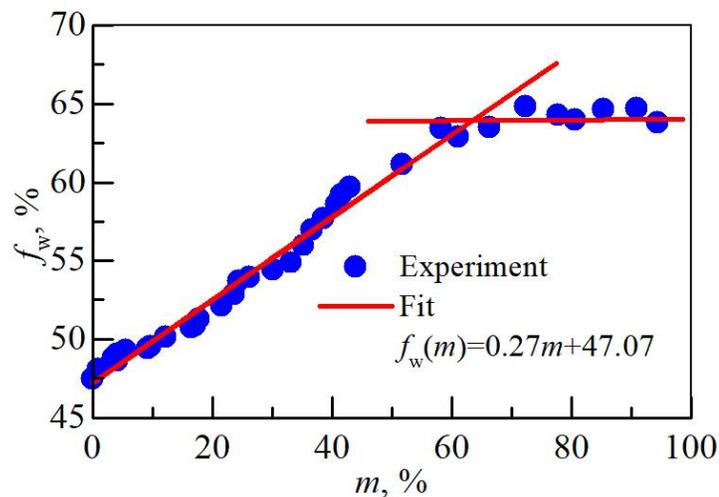


Рис. 7.14. Залежність об'ємної частки води f_w , отриманої за допомогою еліпсометрії, від виміряної масової частки води m

Характер залежностей на рис. 7.14, 7.11, 7.10 повністю відповідає особливостям кінетики адсорбції води поверхнею та об'ємом активованого вугілля. На початковому етапі найбільш активна адсорбція води відбувається на поверхні АВ. Це пояснює високий вміст води ($\sim 47\%$), розрахований за еліпсометричними даними. При насиченні центрів адсорбції на поверхні,

швидкість адсорбції води поверхнею зменшується, але починається заповнення центрів адсорбції в об'ємі. Ця стадія відповідає лінійному відрізку залежності $f_w(m)$ на рис. 7.14. Після насичення центрів адсорбції на поверхні її вологість досягає максимуму (у нашому випадку $\sim 65\%$), а подальше поглинання маси зразком пов'язане лише з адсорбцією води в об'ємі гранул (горизонтальний відрізок на рис. 15). Відносно низьке значення максимального вмісту води на поверхні ($\sim 65\%$) пояснюється обмеженою кількістю активних центрів на поверхні активованого вугілля. Водночас максимальний вміст води в об'ємі може бути значно вищим, оскільки вода продовжує адсорбуватися в порах активованого вугілля, де відбувається конденсація.

Для додаткової перевірки запропонованих моделей було проведено чисельне моделювання процесу адсорбції води пористим середовищем (поверхнею та об'ємом). Для опису вологонасичення активованого вугілля використано закон Дарсі, а для розрахунку залежності капілярного тиску та відносної проникності від часу – модель Брукса та Корі. Транспортування фаз в пористому середовищі описується окремим рівнянням для об'ємної частки рідини s_i :

$$\frac{\partial}{\partial t} ((1 - f_c)_{c, \rho_i, s_i}) + \nabla \cdot \left(-\rho_i r \frac{r_{ri}}{\mu_i} (\nabla p_i - \rho_i g) \right) = Q_i = 0, \quad (7.7)$$

де $(1-f_c)$ — пористість, r — проникність пористого середовища (m^2), r_i — відносна проникність (функція насичення для даної рідини), μ_i — динамічна в'язкість рідини ($Pa \cdot s$), p_i — тиск (Pa), а ρ_i — щільність рідини (kg/m^3) фази i . Оскільки сума об'ємних часток двох фаз дорівнює 1, об'ємну частку, що залишилася дорівнює:

$$s_1 = 1 - s_2. \quad (7.8)$$

Капілярний тиск p_c розраховується як функція насичення фази змочування s_w (s_2 у моделі) і вхідного капілярного тиску p_{ec} . В моделі Брукса і Корі, капілярний тиск визначається наступним чином:

$$p_c = p_{ec} \frac{1}{(\bar{s}_w)^{1/b_p}}, \quad (7.9)$$

де b_p – індекс розподілення пор.

Відносна проникність для змочуваної та незмочуваної фаз в моделі Брукса та Корі визначається:

$$r_{r_{s_w}} = (\bar{s}_2)^{(3+2/b_p)}, \quad (7.10)$$

$$r_{r_{s_n}} = \bar{s}_n^2 (1 - (1 - \bar{s}_n)^{(1+2/b_p)}). \quad (7.11)$$

Закон Дарсі у поєднанні з рівнянням безперервності виглядає наступним чином:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho(1 - f_c)) + \nabla \cdot \rho \left[-\frac{r}{\mu} (\nabla \rho) \right] = 0 \quad (7.12)$$

де щільність ρ і динамічна в'язкість μ є середніми значеннями двох змочуючих і незмочуваних рідин.

Результати моделювання наведено на рис. 7.15-7.17. Результати моделювання насичення гранули вологою протягом 250 секунд представлено на рис. 7.15. Через 250 секунд, гранула вже майже змочена водою. На рис. 7.15 показано насиченість водою для різного часу.

Розподілення вологи в гранулі представлена в 3D-геометрії після 250с на рис. 7.16.

На рис. 7.17(а) представлено динаміку поглинання вологи поверхнею та об'ємом активованого вугілля, а також залежність поверхневої вологості від

об'ємної вологи (рис. 7.17 b). Параметри моделювання відповідають умовам експерименту та наведені на вставці рис. 7.17(a).

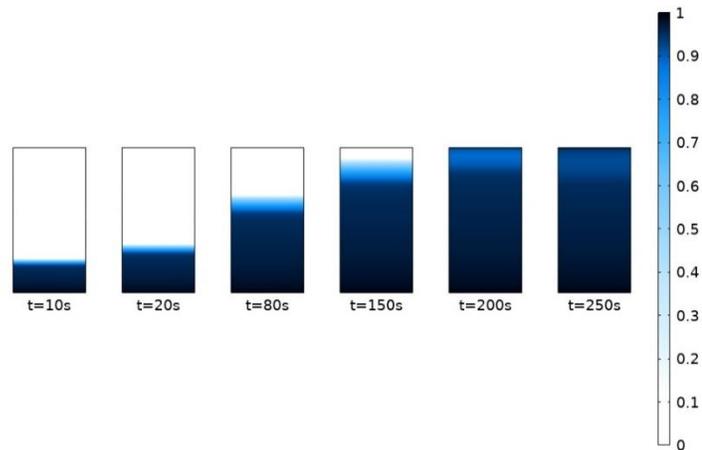


Рис. 7.15. Насичення водою гранули АВ через 10, 20, 80, 150, 200 і 250 с

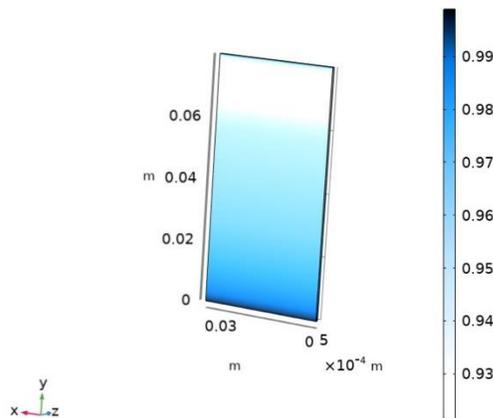


Рис. 7.16. Розподілення вологи в гранулі АВ після зволоження на протязі 250с

З графіку на рис. 7.17 (a) видно, що поверхнева вологість досягає насичення менш ніж за 50 секунд, тоді як процес поглинання вологи основною масою триває більше 200 секунд. На рис. 7.17(b) представлена залежність поверхневої вологості від об'ємної вологості. Видно, що ця залежність якісно відображає залежність на рис. 7.14, отриману з еліпсометричних експериментальних даних.

Якісно залежність $f_w(m)$ повністю корелює з вимірними еліпсометричними параметрами, розрахованими оптичними константами та коефіцієнтами відбиття (рис. 7.10, 7.11), а також з результатами рефлектометрії. Таким чином, якщо значення f_w не досягає насичення, значення m можна однозначно визначити з лінійної залежності, показаної на рис. 7.14. Якщо f_w досягає насичення, вологість об'єму не корелює з вологістю на поверхні.

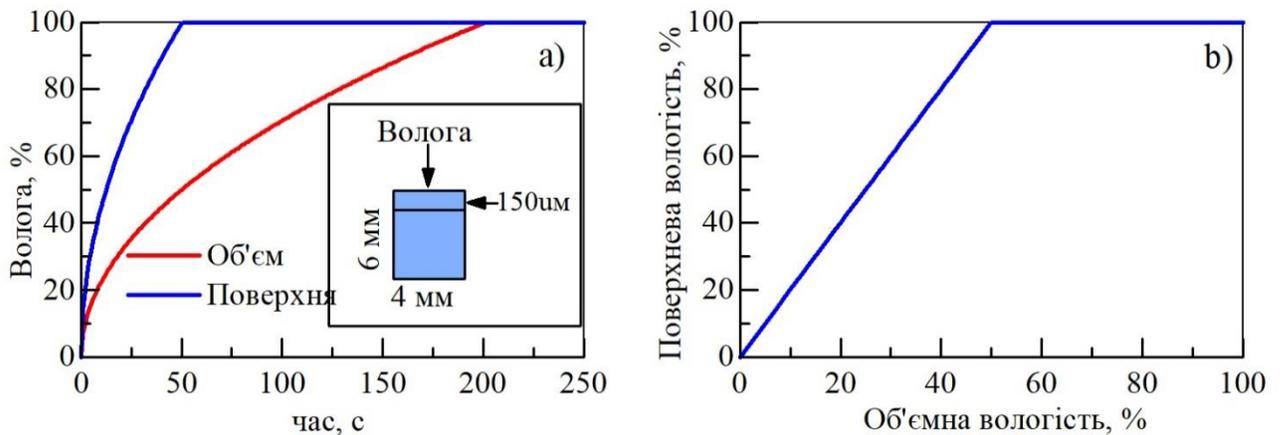


Рис. 7.17 Результати моделювання адсорбції води пористим середовищем: часові залежності вмісту води в поверхневому шарі та об'ємі пористого середовища (а), залежність поверхневої вологості від об'ємної вологості (б)

Загалом можна зробити висновок, що еліпсометрія дозволяє одночасно визначати як пористість, так і вологість гранул активованого вугілля. Але слід враховувати, що коли поверхневий шар насичений водою, поверхнева вологість перестав корелювати з масовою вологістю m об'єму зразка.

Висновки розділу 7

У розділі досліджено можливість застосування терагерцової еліпсометрії у якості експрес-методу для дослідження характеристик (пористості та вологості) гранул активованого вугілля як робочого середовища повітряних фільтрів. Розглядалися циліндричні гранули двох розмірів: діаметром 4 мм і 2 мм. Для застосування ТГц еліпсометрії з гранул були виготовлені зразки розміром 57×25 мм. Ці зразки склалися з щільно упакованих вертикально вирівняних гранул, поверхня яких була відфрезерована та відшліфована для отримання плоскої поверхні. Згодом ці зразки досліджували за допомогою багатокутової еліпсометрії з довжиною хвилі 2,14 мм. Створені зразки були нестандартними об'єктами з точки зору аналізу еліпсометричних даних. Таким чином, загальноприйняті моделі плоскої поверхні не дозволяли адекватно описати результати експерименту. За результатами роботи можна зробити наступні висновки:

1. Розроблено оригінальні методи аналізу даних експериментальної еліпсометрії. Розрахунок заданих параметрів (пористість і вологість) проводився в кілька етапів: 1) розрахунок ефективних оптичних констант поверхні зразка в цілому в моделі чистої поверхні, 2) розрахунок ефективних оптичних констант гранул АВ, 3) моделювання пористості та вологості гранул АВ.

2. Для розрахунку ефективних оптичних констант гранул АВ (етап 2) вперше запропоновано та фізично обґрунтовано модель ефективного середовища зі змінним фактором екранування $q(\theta)$, що дозволило врахувати анізотропію зразка, спричинену своєю геометрією. Показано, що введення додаткового параметра дозволило зменшити похибки підгонки (порівняно з моделлю чистої поверхні) до значень, що не перевищують похибки експерименту. Трикомпонентна модель ефективного середовища Бруггемана була використана для розрахунку пористості і вологості АВ.

3. Отримані значення пористості та поверхневої вологості гранул АВ мають точність 0,1% та 0,2% відповідно. Отримані значення пористості для зразків S4 та S2 становили 73,4% та 73,2% відповідно, що відповідає паспортним даним виробників. Крім того, подібність пористості цих зразків підтверджується даними електронної мікроскопії EDX.

4. Загально визнано, що умовою застосовності теорії ефективного середовища є те, що відношення розміру неоднорідностей до довжини хвилі не повинно перевищувати 0,1. У розглянутих зразках розміри неоднорідностей (міжзеренного простору) становлять $0,3\lambda$ і $0,15\lambda$ для АС4 і АС2 відповідно, що трохи перевищує цей поріг. Однак збіг оцінок пористості для гранул АС2 і АС4 додатково підтверджує достовірність запропонованої апроксимації ефективного середовища для моделювання зразків з неоднорідностями такого типу і розміру в еліпсометричних дослідженнях.

5. Аналіз впливу вологості на еліпсометричні параметри та коефіцієнт відбиття показав, що при $m < 60\%$ поверхнева вологість f_w (розрахована з Ψ та Δ) лінійно залежить від об'ємної вологості m . Починаючи з $m \sim 60\%$, еліпсометрія та рефлектометрія перестають бути чутливими до зміни m , що пояснюється насиченням поверхневого шару вологою. Оцінки вмісту води в гранулах АВ, отримані за допомогою еліпсометрії, підтверджені результатами математичного моделювання поглинання води в пористих середовищах і узгоджуються з фізичним розумінням процесів адсорбції води в активованому вугіллі.

6. Загалом дослідження демонструє, що терагерцову еліпсометрію можна використовувати для одночасного визначення пористості та вмісту води в поверхневому шарі гранул активованого вугілля.

ВИСНОВКИ

На основі сукупності отриманих у роботі теоретичних, методичних та експериментальних результатів сформульовано такі узагальнені висновки:

1. Створено фізичні основи для застосування оптичних і терагерцевих методів, зокрема еліпсометрії, для системного дослідження структури та функціональних властивостей матеріалів ядерно-енергетичного призначення, що зазнали радіаційного, термомеханічного та електрофізичного впливів. Розроблено комплекс еліпсометричних і фізичних моделей поверхні, які дозволяють проводити діагностику як об'ємних, так і приповерхневих шарів перспективних конструкційних матеріалів у широкому спектральному діапазоні - від оптичного до терагерцевого.
2. Вперше експериментально встановлено стабілізуючу роль рекристалізації ITER-grade вольфраму щодо морфологічної еволюції його поверхні під дією факторів ITER. Показано, що рекристалізований стан забезпечує сталість оптичних характеристик матеріалу, тоді як нерекристалізований W-IG зазнає інтенсивної ерозії, що призводить до значної деградації його оптичних властивостей.
3. Запропоновано та науково обґрунтовано фізичні механізми деградації поверхні вольфраму технічної чистоти (W-IG) в умовах, релевантних до експлуатаційних факторів ITER, що призводять до формування двомасштабної шорсткості поверхні. Розроблено узагальнені фізичні моделі поверхні, які пояснюють принципово різну чутливість методів еліпсометрії та рефлектометрії до шорсткостей різного просторового масштабу та забезпечують коректну інтерпретацію експериментальних оптичних даних.
4. Методами комплексної оптичної діагностики доведено, що рекристалізований W-IG характеризується підвищеною радіаційною стійкістю, що обґрунтовує його доцільність використання у якості матеріалу для першої

стілки та перших дзеркал термоядерних установок. Встановлено зв'язок між дозою радіаційного опромінення та змінами комплексу оптичних характеристик $W-IG$ та $W-rc$, що створює фізично обґрунтовану основу для прогнозування деградації оптичних властивостей дзеркал залежно від накопиченої дози опромінення в умовах експлуатації термоядерних систем.

5. Встановлено закономірності впливу ступеня деформації при низькотемпературної квазігідроекструзії (КГЕ) на процеси структуроутворення та формування електромеханічних властивостей дисперсійно-зміцненого сплаву $CuCrZr$. Показано, що КГЕ індукує формування анізотропної волокнистої структури металевої матриці та вторинних фаз, що зумовлює виражену анізотропію властивостей матеріалу. Уперше експериментально виявлено інтервал деформації ($\epsilon_e = 40\text{--}48\%$), у межах якого спостерігається стрибкоподібна зміна комплексу структурно-фізичних параметрів. Для інтерпретації цього ефекту запропоновано та обґрунтовано фізичний механізм, який полягає в одночасному протіканні двох конкуруючих процесів: динамічного старіння, пов'язане з активацією дифузійних процесів за умов деформації, та стрибкоподібного зростання концентрації дефектів кристалічної ґратки матриці в діапазоні $\epsilon_e = 40\text{--}48\%$, що призводить до різкої перебудови її мікроструктури й властивостей.

6. Встановлено закономірності структуроутворення дисперсійно-зміцненого сплаву $CuCrZr$ за умов комбінованої інтенсивної пластичної деформації, що включає рівноканальне кутове пресування (РККП) та подальшу КГЕ. Доведено, що РККП істотно впливає на кінетику розпаду пересиченого твердого розчину, формуючи анізотропний розподіл вторинних фаз і визначаючи механізми перерозподілу легуючих елементів під час подальшого термічного старіння та КГЕ. Показано, що поєднання РККП і КГЕ за температури 77 К забезпечує формування структурного стану з підвищеною радіаційною стійкістю за одночасного збереження високих електромеханічних характеристик, що

визначає перевагу режиму обробки порівняно з іншими методами термомеханічної обробки.

7. Розроблено та створено оригінальний спектральний терагерцовий еліпсометр-рефлектометр на основі порожнистого діелектричного променеводу. Створено систему керування приладом і спеціалізоване програмне забезпечення, що забезпечує автоматизацію вимірювань і розширює функціональні можливості терагерцової діагностики складних поверхонь і матеріалів.

8. З метою коректної інтерпретації еліпсометричних експериментальних даних, отриманих при дослідженні сплаву CuCrZr , вперше введено та науково обґрунтовано поняття «локалізований дефект» у якості базового структурного елементу нової фізичної моделі поверхні твердого тіла. Адекватність запропонованої моделі експериментально доведено методом масштабного моделювання за допомогою терагерцевої еліпсометрії. Показано, що застосування даного методу забезпечує фізично обґрунтоване пояснення аномальних кутових залежностей еліпсометричних параметрів і дозволяє пояснити принципові розбіжності між результатами еліпсометрії та рефлектометрії для поверхонь із локалізованими дефектами.

9. Вперше системно досліджено потенціал багатокуткової терагерцевої еліпсометрії як неруйнівного методу діагностики функціональних покриттів, сформованих методом мікродугового оксидування. Обґрунтовано доцільність застосування саме терагерцового діапазону, що зумовлено, з одного боку, значно більшою довжиною хвилі порівняно з характерними масштабами шорсткості сформованих покриттів, а з іншого - їхньою високою прозорістю в ТГц діапазоні. Показано принципову обмеженість традиційних багатосарових планарних моделей для опису таких систем і вперше запропоновано кускову односарову модель поверхні, яка забезпечує фізично адекватний опис експериментальних еліпсометричних даних для покриттів із градієнтним розподілом оптичних

властивостей. Розроблений метод може використовуватись для дослідження широкого класу систем типу «діелектричне покриття на металевій підкладці». Вперше обґрунтовано доцільність використання терагерцевої еліпсометрії як експрес-методу визначення пористості та вологості гранул активованого вугілля, що застосовуються у системах фільтрації повітря АЕС. Розроблено оригінальні методики експерименту та аналітичної обробки даних. Вперше запропоновано модель ефективного середовища зі змінним фактором екранування $q(\theta)$, яка враховує анізотропію, зумовлену геометрією зразка. Розроблений метод може використовуватися для дослідження властивостей та складу широкого класу пористих матеріалів.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Knaster J., Moeslang A., Muroga T. Materials research for fusion // *Nat. Phys.* — 2016. — Vol. 12. — P. 424.
2. Barbarino M. A brief history of nuclear fusion // *Nat. Phys.* — 2020. — Vol. 16. — P. 890.
3. Experimental and advanced superconducting Tokamak / Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Bureau of Basic Science, Chinese Academy of Sciences // *Bull. Chin. Acad. Sci.* — 2008. — Vol. 23, No. 5. — P. 474–478.
4. Luo C. Research status of tungsten-based plasma-facing materials: A review / C. Luo, L. Xu, L. Zong, H. Shen, S. Wei // *Fusion Eng. Des.* — 2023. — Vol. 190. — P. 113487. — DOI: 10.1016/j.fusengdes.2023.113487.
5. Wurzel S. E. Progress toward fusion energy breakeven and gain as measured against the Lawson criterion / S. E. Wurzel, S. C. Hsu // *Phys. Plasmas.* — 2022. — Vol. 29, No. 6. — P. 062103. — DOI: 10.1063/5.0083990.
6. Linke J. Challenges for plasma-facing components in nuclear fusion / J. Linke та ін. // *Matter Radiat. Extrem.* — 2019. — Vol. 4, No. 5. — P. 056201. — DOI: 10.1063/1.5090100.
7. Federici G. An overview of the EU breeding blanket design strategy as an integral part of the DEMO design effort / G. Federici, L. Boccaccini, F. Cismondi, M. Gasparotto, Y. Poitevin, I. Ricapito // *Fusion Eng. Des.* — 2019. — Vol. 141. — P. 30–42. — DOI: 10.1016/j.fusengdes.2019.01.141.
8. Kessel C. E. Overview of the fusion nuclear science facility, a credible break-in step on the path to fusion energy / C. E. Kessel та ін. // *Spec. Issue FESS-FNSF Study.* — 2018. — Vol. 135. — P. 236–270. — DOI: 10.1016/j.fusengdes.2017.05.081.
9. Reed M. A fission-fusion hybrid reactor in steady-state L-mode tokamak configuration with natural uranium / M. Reed, R. R. Parker, B. Forget // *AIP Conf. Proc.* — 2012. — Vol. 1442, No. 1. — P. 224–231. — DOI: 10.1063/1.4706872.

10. Lukacs M. Nuclear safety issues for fusion power plants / M. Lukacs, L. G. Williams // Fusion Eng. Des. — 2020. — Vol. 150. — P. 111377. — DOI: 10.1016/j.fusengdes.2019.111377.
11. Dongiovanni D. N. DEMO Divertor preliminary safety assessment / D. N. Dongiovanni, T. Pinna, M. T. Porfiri // Fusion Eng. Des. — 2021. — Vol. 169. — P. 112475. — DOI: 10.1016/j.fusengdes.2021.112475.
12. You J.-H. Structural lifetime assessment for the DEMO divertor targets: Design-by-analysis approach and outstanding issues / J.-H. You, M. Li, K. Zhang // Fusion Eng. Des. — 2021. — Vol. 164. — P. 112203. — DOI: 10.1016/j.fusengdes.2020.112203.
13. Maviglia F. Integrated design strategy for EU-DEMO first wall protection from plasma transients / F. Maviglia та ін. // Fusion Eng. Des. — 2022. — Vol. 177. — P. 113067. — DOI: 10.1016/j.fusengdes.2022.113067.
14. Linsmeier C. Development of advanced high heat flux and plasma-facing materials / C. Linsmeier та ін. // Nucl. Fusion. — 2017. — Vol. 57, No. 9. — P. 092007. — DOI: 10.1088/1741-4326/aa6f71.
15. Piet S. J. Initial integration of accident safety, waste management, recycling, effluent, and maintenance considerations for low-activation materials / S. J. Piet, J. S. Herring, E. T. Cheng, S. Fetter // Fusion Technol. U.S. — 1991. — Vol. 19, No. 1. — P. 146. — DOI: 10.13182/FST19-1-146.
16. Stangeby P. C. Developing solid-surface plasma facing components for pilot plants and reactors with replenishable wall claddings and continuous surface conditioning. Part A: concepts and questions / P. C. Stangeby та ін. // Plasma Phys. Control. Fusion. — 2022. — Vol. 64, No. 5. — P. 055018. — DOI: 10.1088/1361-6587/ac5a7c.
17. Moon S. First mirror test in JET for ITER: Complete overview after three ILW campaigns / S. Moon та ін. // Nucl. Mater. Energy. — 2019. — Vol. 19. — P. 59–66. — DOI: 10.1016/j.nme.2019.02.009.

18. Litnovsky A. First mirrors for diagnostic systems of ITER / A. Litnovsky, V. Voitsenya, A. Costley, A. Donne // Nucl. Fusion. — 2007. — Vol. 47. — P. 833–842. — DOI: 10.1088/0029-5515/47/8/014.
19. Moser L. Plasma cleaning of ITER first mirrors / L. Moser та ін. // Physica Scripta. — 2017. — Vol. T170. — P. 014047. — DOI: 10.1088/1402-4896/aa8f30.
20. Ushakov A. Sputtering of tungsten coatings in hydrogen plasma to prototype First Mirror cleaning in ITER optical diagnostics / A. Ushakov та ін. // International Symposium on Plasma Chemistry ISPC-25: матеріали симпозиуму (Kyoto, Japan, 2023).
21. Litnovsky A. First studies of ITER-diagnostic mirrors in a tokamak with an all-metal interior: results of the first mirror test in ASDEX Upgrade 2013 / A. Litnovsky та ін. // Nucl. Fusion. — 2013. — Vol. 53. — P. 073033. — DOI: 10.1088/0029-5515/53/7/073033.
22. Liu W. Review of Irradiation Damage Behavior of Tungsten Exposed to Plasma in Nuclear Fusion / W. Liu, W. Chen, M. Ma, K. Li // Acta Metall. Sin. — 2023. — Vol. 59, No. 8. — P. 986–1000.
23. Nihoul J. Materials Research for Fusion Energy / J. Nihoul // Physica Scripta. — 1982. — Vol. 1982, No. T1. — P. 105. — DOI: 10.1088/0031-8949/1982/T1/032.
24. Pitts R. A. Physics basis for the first ITER tungsten divertor / R. A. Pitts та ін. // Nucl. Mater. Energy. — 2019. — Vol. 20. — P. 100696. — DOI: 10.1016/j.nme.2019.100696.
25. Barabash V. Armour materials for the ITER plasma facing components / V. Barabash та ін. // Phys. Scr. — 1999. — Vol. T81. — P. 74–79.
26. Tokunaga K. Blister formation and deuterium retention on tungsten exposed to low energy and high flux deuterium plasma / K. Tokunaga та ін. // J. Nucl. Mater. — 2005. — Vol. 337–339. — P. 887–891.

27. Shu W. M. Mechanisms of retention and blistering in near-surface region of tungsten exposed to high flux deuterium plasmas of tens of eV / W. M. Shu, G. N. Luo, T. Yamanishi // *J. Nucl. Mater.* — 2007. — Vol. 367–370. — P. 1463–1467.
28. Shu W. M. High-dome blisters formed by deuterium-induced local superplasticity / W. M. Shu // *Appl. Phys. Lett.* — 2008. — Vol. 92. — P. 211904. — DOI: 10.1063/1.2936997.
29. Lin P.-D. Molecular dynamics study on the ductile-to-brittle transition in W–Re alloy systems / P.-D. Lin, J.-F. Nie, S.-G. Cui, Y.-P. Lu // *Acta Mater.* — 2025. — Vol. 285. — P. 120684. — DOI: 10.1016/j.actamat.2024.120684.
30. Fukumoto M. Blister formation on tungsten damaged by high energy particle irradiation / M. Fukumoto та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 2008. — Vol. 375. — P. 224–228.
31. Jia Y. Z. Mechanism for orientation dependence of blisters on W surface exposed to D plasma at low temperature / Y. Z. Jia та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 2016. — Vol. 477. — P. 16–20.
32. Shimada T. Blister formation in tungsten by hydrogen and carbon mixed ion beam irradiation / T. Shimada та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 2003. — Vol. 313–316. — P. 204–208.
33. Miyamoto M. Observations of suppressed retention and blistering for tungsten exposed to deuterium–helium mixture plasmas / M. Miyamoto та ін. // *Nucl. Fusion.* — 2009. — Vol. 49. — P. 065035. — DOI: 10.1088/0029-5515/49/6/065035.
34. Alimov V. K. Depth distribution of deuterium in single- and polycrystalline tungsten up to depths of several micrometers / V. K. Alimov, J. Roth, M. Mayer // *J. Nucl. Mater.* — 2005. — Vol. 337–339. — P. 619–623.
35. Hu W. H. Hydrogen bubble formation and evolution in tungsten under different hydrogen irradiation conditions / W. H. Hu та ін. // *Fusion Eng. Des.* — 2015. — Vol. 90. — P. 23–27.

36. Liu Y. N. Mechanism of vacancy formation induced by hydrogen in tungsten / Y. N. Liu та ін. // *AIP Adv.* — 2013. — Vol. 3. — P. 122111. — DOI: 10.1063/1.4842187.
37. Dubinko A. V. Study of the microstructure induced by high-flux plasma via transmission electron microscopy / A. V. Dubinko, D. A. Terentyev, E. E. Zhurkin // *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* — 2018. — Vol. 12. — P. 792–796.
38. Guo W. G. (001) edge dislocation nucleation mechanism of surface blistering in tungsten exposed to deuterium plasma / W. G. Guo та ін. // *Nucl. Fusion.* — 2019. — Vol. 59. — P. 026005. — DOI: 10.1088/1741-4326/aaf2a7.
39. Xie H. X. A new loop-punching mechanism for helium bubble growth in tungsten / H. X. Xie та ін. // *Acta Mater.* — 2017. — Vol. 141. — P. 10–22. — DOI: 10.1016/j.actamat.2017.09.002.
40. Li X. C. Helium defects interactions and mechanism of helium bubble growth in tungsten: A molecular dynamics simulation / X. C. Li та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 2014. — Vol. 451. — P. 356–361. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2014.04.032.
41. Hou J. Predictive model of hydrogen trapping and bubbling in nanovoids in bcc metals / J. Hou та ін. // *Nat. Mater.* — 2019. — Vol. 18. — P. 833–837. — DOI: 10.1038/s41563-019-0359-x.
42. Kolasinski R. D. A multi-technique analysis of deuterium trapping and near-surface precipitate growth in plasma-exposed tungsten / R. D. Kolasinski та ін. // *J. Appl. Phys.* — 2015. — Vol. 118. — P. 073301. — DOI: 10.1063/1.4928678.
43. Kolasinski R. D. Mechanisms of gas precipitation in plasma-exposed tungsten / R. D. Kolasinski та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 2013. — Vol. 438. — P. S1019–S1022. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.01.209.
44. Kolasinski R. D. A continuum-scale model of hydrogen precipitate growth in tungsten plasma-facing materials / R. D. Kolasinski, D. F. Cowgill, R. A. Causey // *J. Nucl. Mater.* — 2011. — Vol. 415. — P. S676–S680. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.01.037.

45. Chen W. Q. Growth mechanism of subsurface hydrogen cavities in tungsten exposed to low-energy high-flux hydrogen plasma / W. Q. Chen та ін. // *Acta Mater.* — 2020. — Vol. 193. — P. 19–30. — DOI: 10.1016/j.actamat.2020.04.026.
46. Terentyev D. Effect of plastic deformation on deuterium retention and release in tungsten / D. Terentyev та ін. // *J. Appl. Phys.* — 2015. — Vol. 117. — P. 083302. — DOI: 10.1063/1.4913615.
47. Kong X. S. The role of impurity oxygen in hydrogen bubble nucleation in tungsten / X. S. Kong та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 2013. — Vol. 433. — P. 357–360. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.11.002.
48. Chen Y. S. Observation of hydrogen trapping at dislocations, grain boundaries, and precipitates / Y. S. Chen та ін. // *Science.* — 2020. — Vol. 367. — P. 171–174. — DOI: 10.1126/science.aaz1388.
49. Terentyev D. Dislocations mediate hydrogen retention in tungsten / D. Terentyev та ін. // *Nucl. Fusion.* — 2014. — Vol. 54. — P. 042004. — DOI: 10.1088/0029-5515/54/4/042004.
50. Bakaeva A. Dislocation-mediated trapping of deuterium in tungsten under high-flux high-temperature exposures / A. Bakaeva та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 2016. — Vol. 479. — P. 307–312. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2016.07.037.
51. Miyamoto M. Systematic investigation of the formation behavior of helium bubbles in tungsten / M. Miyamoto та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 2015. — Vol. 463. — P. 333–336. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.02.062.
52. Qu S. L. Degradation of thermal conductivity of the damaged layer of tungsten irradiated by helium plasma / S. L. Qu та ін. // *Fusion Eng. Des.* — 2018. — Vol. 137. — P. 97–101. — DOI: 10.1016/j.fusengdes.2018.10.013.
53. Cui S. Thermal conductivity reduction of tungsten plasma facing material due to helium plasma irradiation in PISCES using the improved 3-omega method / S. Cui та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 2017. — Vol. 486. — P. 267–273. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.01.034.

54. Tynan G. R. Deuterium retention and thermal conductivity in ion-beam displacement-damaged tungsten / G. R. Tynan та ін. // Nucl. Mater. Energy. — 2017. — Vol. 12. — P. 164–168. — DOI: 10.1016/j.nme.2017.02.016.
55. Marinelli G. Microstructure and thermal properties of unalloyed tungsten deposited by wire + arc additive manufacture / G. Marinelli та ін. // J. Nucl. Mater. — 2019. — Vol. 522. — P. 45–54. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2019.05.021.
56. Reza A. Transient grating spectroscopy of thermal diffusivity degradation in deuterium implanted tungsten / A. Reza та ін. // Scr. Mater. — 2020. — Vol. 174. — P. 6–10. — DOI: 10.1016/j.scriptamat.2019.08.026.
57. Terentyev D. Surface hardening induced by high flux plasma in tungsten revealed by nano-indentation / D. Terentyev та ін. // J. Nucl. Mater. — 2016. — Vol. 476. — P. 1–10. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2016.04.040.
58. Fang X. F. Hydrogen embrittlement of tungsten induced by deuterium plasma: Insights from nanoindentation tests / X. F. Fang та ін. // J. Mater. Res. — 2018. — Vol. 33. — P. 3530–3537. — DOI: 10.1557/jmr.2018.365.
59. Janeschitz G. Plasma–wall interaction issues in ITER / G. Janeschitz // J. Nucl. Mater. — 2001. — Vol. 290–293. — P. 1–11. — DOI: 10.1016/S0022-3115(00)00623-1.
60. Bolt H. Materials for the plasma-facing components of fusion reactors / H. Bolt та ін. // J. Nucl. Mater. — 2004. — Vol. 329–333, Part A. — P. 66–73. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2004.04.00.
61. Jussila J. Effect of random surface orientation on W sputtering yields / J. Jussila, F. Granberg, K. Nordlund // Nucl. Mater. Energy. — 2018. — Vol. 17. — P. 113–122. — DOI: 10.1016/j.nme.2018.08.002.
62. Salonen E. Molecular dynamics studies of the sputtering of divertor materials / E. Salonen, K. Nordlund, J. Keinonen, C. H. Wu // J. Nucl. Mater. — 2003. — Vol. 313–316. — P. 404–407. — DOI: 10.1016/S0022-3115(02)01397-1.

63. Yang X. Molecular dynamics simulation of erosion and surface evolution of tungsten due to bombardment with deuterium and carbon in Tokamak fusion environments / X. Yang, A. Hassanein // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. Atoms. — 2013. — Vol. 308. — P. 80–87. — DOI: 10.1016/j.nimb.2013.05.012.
64. Sefta F. Molecular dynamics simulations on the effect of sub-surface helium bubbles on the sputtering yield of tungsten / F. Sefta та ін. // J. Nucl. Mater. — 2013. — Vol. 438, Suppl. — P. S493–S496. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.01.101.
65. Ferroni F. Sputtering yields of pure and helium-implanted tungsten under fusion-relevant conditions calculated using molecular dynamics / F. Ferroni, K. D. Hammond, B. D. Wirth // J. Nucl. Mater. — 2015. — Vol. 458. — P. 419–424. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2014.12.090.
66. Lasa A. MD simulations of low energy deuterium irradiation on W, WC and W₂C surfaces / A. Lasa та ін. // J. Nucl. Mater. — 2012. — Vol. 429, Issues 1–3. — P. 284–292. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.06.012.
67. Matsunami N. Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids / N. Matsunami та ін. // At. Data Nucl. Data Tables. — 1984. — Vol. 31, No. 1. — P. 1–80. — DOI: 10.1016/0092-640X(84)90016-0.
68. Yamamura Y. Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence / Y. Yamamura, H. Tawara // At. Data Nucl. Data Tables. — 1996. — Vol. 62, No. 2. — P. 149–253. — DOI: 10.1006/adnd.1996.0005.
69. Azens A. A molecular dynamics study of the sputtering of the W(100) surface by low-energy He, Ar and Kr ions / A. Azens, G. Romanovskis, U. Kandors // J. Phys.: Condens. Matter. — 1992. — Vol. 4, No. 22. — P. 5053–5064. — DOI: 10.1088/0953-8984/4/22/005.
70. Marenkov E. Angular and velocity distributions of tungsten sputtered by low energy argon ions / E. Marenkov та ін. // J. Nucl. Mater. — 2017. — Vol. 496. — P. 18–23. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.09.021.

71. You J.-H. Copper matrix composites as heat sink materials for water-cooled divertor target / J.-H. You // Nucl. Mater. Energy. — 2015. — Vol. 5. — P. 7–18.
72. Barabash V. Materials challenges for ITER – current status and future activities / V. Barabash та ін. // J. Nucl. Mater. — 2007. — Vol. 367–370. — P. 21–32. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2007.03.007.
73. You J. H. Conceptual design studies for the European DEMO divertor: Rationale and first results / J. H. You та ін. // Fusion Eng. Des. — 2016. — Vol. 109–111. — P. 1598–1603. — DOI: 10.1016/j.fusengdes.2016.03.048.
74. You J.-H. A review on two previous divertor target concepts for DEMO: Mutual impact between structural design requirements and materials performance / J.-H. You // Nucl. Fusion. — 2015. — Vol. 55. — P. 113026. — DOI: 10.1088/0029-5515/55/11/113026.
75. Suzuki H. A study of intermediate temperature embrittlement in pure copper / H. Suzuki, I. Goroh // J. Japan Inst. Metals. — 1984. — Vol. 48, No. 10. — P. 1016–1021.
76. Li M. Physical and mechanical properties of copper and copper alloys / M. Li, S. J. Zinkle // Comprehensive Nuclear Materials. — Amsterdam: Elsevier, 2012. — Vol. 4. — P. 667–690. — DOI: 10.1016/B978-0-08-056033-5.00067-2.
77. Appello M. Solution heat treatment of a Cu-Cr-Zr alloy / M. Appello, P. Fenici // Mater. Sci. Eng.: A. — 1988. — Vol. 102. — P. 69–75. — DOI: 10.1016/0921-5093(88)90176-8.
78. Николаев А. К. Хромовые бронзы / А. К. Николаев, А. И. Новиков, В. М. Розенберг. — Москва: Металлургия, 1983. — 184 с.
79. Copper and copper alloys – Rod for general purposes / British Standards Institution (BSI). — London, 2011.
80. Standard Designation for Wrought Copper Alloys / Copper Development Association Inc. — New York, 2018.

81. Kalinin G. Assessment and selection of materials for ITER in-vessel components / G. Kalinin та ін. // J. Nucl. Mater. — 2000. — Vol. 283–287. — P. 10–19. — DOI: 10.1016/S0022-3115(00)00293-2.
82. Park J.-Y. Effect of cooling rate on mechanical properties of aged ITER-grade CuCrZr / J.-Y. Park та ін. // Fusion Eng. Des. — 2008. — Vol. 83. — P. 1503–1507. — DOI: 10.1016/j.fusengdes.2008.08.019.
83. Li M. Tensile and fracture toughness properties of neutron-irradiated CuCrZr / M. Li, M. A. Sokolov, S. J. Zinkle // J. Nucl. Mater. — 2009. — Vol. 393. — P. 36–46. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.06.012.
84. Kalinin G. Materials R&D for ITER in-vessel components: current status and future activities / G. Kalinin та ін. // Fusion Eng. Des. — 2001. — Vol. 55, No. 2. — P. 231–246. — DOI: 10.1016/S0920-3796(01)00213-7.
85. Singh B. N. Effect of heat treatments on precipitate microstructure and mechanical properties of CuCrZr alloy / B. N. Singh, D. J. Edwards, S. Tähtinen. — Roskilde: Risø National Laboratory, 2004. — 20 p. — (Risø-R ; 1436(EN)).
86. Singh B. N. Creep-fatigue deformation behaviour of OFHC-copper and CuCrZr alloy with different heat treatments and with and without neutron irradiation / B. N. Singh та ін. — Roskilde: Risø National Laboratory, 2005. — (Risø-Report; Risø-R-1528(EN)).
87. Singh B. N. Final report on in-reactor creep-fatigue deformation behaviour of a CuCrZr alloy: COFAT1 / B. N. Singh та ін. — 2007.
88. Арзамасов Б. Н. Материаловедение / Б. Н. Арзамасов, В. И. Макарова, Г. Г. Мухин та ін. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001. — 648 с.
89. Розенберг В. М. Диаграммы изотермического распада в сплавах на основе меди / В. М. Розенберг, В. Т. Дзуцев. — М.: Металлургия, 1989. — 165 с.
90. Edwards D. J. The effect of bonding and bakeout thermal cycles on the properties of copper alloys irradiated at 100 °C / D. J. Edwards та ін. // J. Nucl. Mater. — 1998. — Vol. 258–263. — P. 978–984. — DOI: 10.1016/S0022-3115(98)00078-X.

91. Edwards D. J. Post-irradiation annealing of neutron-irradiated Cu–Cr–Zr / D. J. Edwards та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 2002. — Vol. 307–311. — P. 439–443. — DOI: 10.1016/S0022-3115(02)00908-1.
92. Singh B. N. Effect of heat treatments and neutron irradiation on microstructures and physical and mechanical properties of copper alloys / B. N. Singh та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 1997. — Vol. 249. — P. 1–16. — DOI: 10.1016/S0022-3115(97)00216-7.
93. Li M. Tensile and fracture toughness properties of neutron-irradiated Cu–Cr–Zr / M. Li, M. A. Sokolov, S. J. Zinkle // *J. Nucl. Mater.* — 2009. — Vol. 393. — P. 36–46. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.06.012.
94. Zhai Y. Development of load specifications for the design of ITER diagnostic system and port integration / Y. Zhai та ін. // *Fusion Eng. Des.* — 2017. — Vol. 123. — P. 743–748. — DOI: 10.1016/j.fusengdes.2017.05.073.
95. Batra I. S. Microstructure and properties of a Cu–Cr–Zr alloy / I. S. Batra, G. K. Dey, U. D. Kulkarni // *J. Nucl. Mater.* — 2001. — Vol. 299. — P. 91–100. — DOI: 10.1016/S0022-3115(01)00650-6.
96. Batra I. S. Precipitation in a Cu–Cr–Zr alloy / I. S. Batra, G. K. Dey, U. D. Kulkarni // *Mater. Sci. Eng.: A.* — 2002. — Vol. 356. — P. 32–36. — DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00021-X.
97. Дриц М. Е. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / М. Е. Дриц. — М.: Наука, 1979. — 248 с.
98. Prahл U. Advances in Copper, Copper Alloys and Their Processing / U. Prahл, A. Zilly, J. Dölling // *Metals.* — 2025. — Vol. 15, No. 4. — P. 375. — DOI: 10.3390/met15040375.
99. Mittemejer E. J. Fundamentals of Material Science: The Microstructure-Property Relationship Using Metals as Model Systems / E. J. Mittemejer. — Berlin: Springer, 2010. — 500 p.

100. Callister W. D. *Fundamentals of Material Science and Engineering: An Integrated Approach* / W. D. Callister, D. G. Rethwisch. — New York: John Wiley & Sons, 2012. — 910 p.
101. Hofmann U. The metallography of Copper and Copper alloys / U. Hofmann та ін. // *Praktische Metallographie*. — 2005. — Vol. 42, No. 7. — P. 339–364. — DOI: 10.3139/147.100277.
102. Marmy P. Investigations of the effect of creep fatigue interaction in a Cu-Cr-Zr alloy / P. Marmy, O. Gillia // *Procedia Engineering*. — 2010. — Vol. 2. — P. 407–416. — DOI: 10.1016/j.proeng.2010.03.044.
103. Thi Nguyen L. A. Desorption dynamics of deuterium in CuCrZr alloy / L. A. Thi Nguyen та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 2017. — Vol. 496. — P. 117–123. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.09.043.
104. Tähtinen S. Effect of neutron irradiation on fracture toughness behaviour of copper alloys / S. Tähtinen та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 1998. — Vol. 258–263. — P. 1010–1014. — DOI: 10.1016/S0022-3115(98)00083-3.
105. Fabritsiev S. A. Evaluation of copper alloys for fusion reactor divertor and first wall components / S. A. Fabritsiev та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 1996. — Vol. 233–237. — P. 127–137. — DOI: 10.1016/S0022-3115(96)00216-7.
106. Kalinin G. Comparative analysis of copper alloys for the heat sink of plasma facing components in ITER / G. Kalinin, R. Matera // *J. Nucl. Mater.* — 1998. — Vol. 258–263. — P. 345–350. — DOI: 10.1016/S0022-3115(98)00028-6.
107. Kalinin G. M. The effect of irradiation on tensile properties and fracture toughness of CuCrZr and CuCrNiSi alloys / G. M. Kalinin та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 2011. — Vol. 417. — P. 908–911. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.12.001.
108. Hummel R. E. *Understanding Materials Science: History, Properties, Applications: Second Edition* / R. E. Hummel. — New York: Springer, 2004. — DOI: 10.1007/b137957.

109. Shackelford J. F. Introduction to Materials Science for Engineers: Global Edition / J. F. Shackelford. — 8th ed.: Pearson, 2015. — P. 800.
110. Lin G. Heat treatment method for making high strength and conductivity Cu–Cr–Zr alloy / G. Lin та ін. // Mater. Sci. Technol. — 2011. — Vol. 27, No. 8. — P. 966–969. — DOI: 10.1179/026708310X12815992418210.
111. Nesterova E. V. Effect of neutron irradiation on structural stability and mechanical properties of copper alloys for ITER divertor / E. V. Nesterova та ін. // J. Nucl. Mater. — 1992. — Vol. 191–194. — P. 407–410. — DOI: 10.1016/S0022-3115(06)80062-X.
112. Singh B. N. Assessment of physical, mechanical and technological properties of first candidate copper alloys / B. N. Singh. — Roskilde: Forskningscenter Risø, 1994. — 50 p. — (Risø-R ; 769(EN)).
113. Sato S. Current status of mid-scale primary wall module fabrication and proposal for prototype primary module / S. Sato // ITER Blanket Task Meeting. — Garching, Germany, 24–26 May, 1997.
114. Zinkle S. J. Copper alloys for high heat flux structure applications / S. J. Zinkle, S. A. Fabritsiev // Fusion Materials Semiannual Progress Report for Period Ending 31 March 1994. — [Oak Ridge, TN]: DOE, 1994. — DOE/ER-0313/16. — P. 314–341.
115. Singh B. N. Final Report on Characterization of Physical and Mechanical Properties of Copper and Copper Alloys before and after Irradiation / B. N. Singh, S. Tähtinen. — Denmark: Pitney Bowes Management Services, 2001. — 22 p.
116. Solomon R. GlidCop DSC properties in the temperature range of 20–350°C / R. Solomon та ін. // J. Nucl. Mater. — 1996. — Vol. 233–237. — P. 542–546. — DOI: 10.1016/S0022-3115(96)00262-3.
117. Gorinin I. V. Radiation-resistant properties of copper alloys intended for fusion reactor applications / I. V. Gorinin та ін. // J. Nucl. Mater. — 1992. — Vol. 191–194. — P. 401–406. — DOI: 10.1016/S0022-3115(06)80061-8.

118. Butterworth G. J. A survey of the properties PH copper alloys for use as fusion reactor materials / G. J. Butterworth, C. B. A. Forty // *J. Nucl. Mater.* — 1992. — Vol. 189. — P. 237–276. — DOI: 10.1016/0022-3115(92)90196-8.
119. Fabritsiev S. A. Irradiation Tests of Cu-Cr-Zr and Cu-Al₂O₃ Alloys and Bonded Structures of Copper Alloys to Steel / S. A. Fabritsiev та ін.: ITER, 2000. — (ITER R&D report on Task ; T 213).
120. Leedy K. D. Fatigue behavior of copper and selected copper alloys for high heat flux applications / K. D. Leedy // *J. Nucl. Mater.* — 1996. — Vol. 233–237. — P. 547–552. — DOI: 10.1016/S0022-3115(96)00263-5.
121. Zinkle S. J. Deformation and fracture mechanisms in irradiated FCC and BCC metals / S. J. Zinkle, G. E. Lucas // *Fusion Materials. Semiannual progress report for period ending June 30, 2003 / Oak Ridge National Laboratory.* — Oak Ridge, TN: DOE, 2003. — DOE/ER-0313/34. — P. 101.
122. Preston S. D. The thermophysical and mechanical properties of the copper heat sink material intended for use in ITER / S. D. Preston та ін. // *Fusion Eng. Des.* — 2003. — Vol. 66–68. — P. 441–446. — DOI: 10.1016/S0920-3796(03)00346-3.
123. Li M. Room temperature creep-fatigue response of selected copper alloys for high heat flux applications / M. Li та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 2004. — Vol. 329–333. — P. 865–869. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2004.04.137.
124. Citarella R. Primary and secondary creep of OFHC copper at various temperatures / R. Citarella та ін. // *Fusion Eng. Des.* — 2025. — Vol. 217. — P. 115144. — DOI: 10.1016/j.fusengdes.2025.115144.
125. Fabritsiev S. A. Effect of high doses of neutron irradiation on physico-mechanical properties of copper alloys for ITER applications / S. A. Fabritsiev, A. S. Pokrovsky // *J. Nucl. Mater.* — 2007. — Vol. 367–370. — P. 977–983. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2007.03.011.

126. Singh B. N. Final Report on in-Reactor Creep-Fatigue Deformation Behavior of a Cu-Cr-Zr Alloy : COFAT 2 / B. N. Singh та ін. — [Roskilde]: Risø National Laboratory, 2008. — 45 p. — (Risø-R ; 1629 (EN)).
127. Zinkle S. J. A brief review of radiation-induced cavity swelling and hardening in copper and copper alloys / S. J. Zinkle // Effects of Radiation on Materials, 15th International Symposium, 1992. — P. 1–22.
128. Singh B. N. Defect accumulation in pure FCC metals in the transient regime: a review / B. N. Singh, S. J. Zinkle // J. Nucl. Mater. — 1993. — Vol. 206. — P. 212–229. — DOI: 10.1016/0022-3115(93)90230-T.
129. Zinkle S. J. Observation and analysis of defect cluster production and interaction with dislocations / S. J. Zinkle, Y. Matsukawa // J. Nucl. Mater. — 2004. — Vol. 329–333. — P. 88–96. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2004.04.004.
130. Zinkle S. J. Void swelling and defect cluster formation in reactor-irradiated copper / S. J. Zinkle, K. Farrenel // J. Nucl. Mater. — 1989. — Vol. 168. — P. 262–267. — DOI: 10.1016/0022-3115(89)90184-7.
131. Edwards D. J. Irradiation and propagation of cleared channels in neutron-irradiated pure copper and precipitation-hardened Cu-Cr-Zr alloy / D. J. Edwards та ін. // J. Nucl. Mater. — 2005. — Vol. 342. — P. 164–168. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2005.03.011.
132. Zinkle S. J. Microstructure of copper following high dose 14-MeV Cu ion irradiation / S. J. Zinkle та ін. // J. Nucl. Mater. — 1986. — Vol. 138. — P. 46–56. — DOI: 10.1016/0022-3115(86)90048-X.
133. Zinkle S. J. Effect of ion irradiation on the structural stability of dispersion-strengthened copper alloy / S. J. Zinkle та ін. // J. Nucl. Mater. — 1994. — Vol. 208. — P. 119–127. — DOI: 10.1016/0022-3115(94)90180-2.
134. Edwards D. J. Effect of heat treatments on precipitate microstructure and mechanical properties of a Cu-Cr-Zr alloy / D. J. Edwards та ін. // J. Nucl. Mater. — 2007. — Vol. 367–370. — P. 904–909. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2007.03.010.

135. Edwards D. J. Evolution of cleared channels in neutron-irradiated pure copper as a function of tensile strain / D. J. Edwards, B. N. Singh // *J. Nucl. Mater.* — 2004. — Vol. 329–333. — P. 1072–1077. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2004.04.288.
136. Zayed E. M. Deformation behavior and properties of severe plastic deformation techniques for bulk materials: A review / E. M. Zayed та ін. // *Heliyon.* — 2023. — Vol. 9, Iss. 6. — e16700. — DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e16700.
137. Faraji G. Review of principles and methods of severe plastic deformation for producing ultrafine-grained tubes / G. Faraji, H. Kim // *Mater. Sci. Technol.* — 2016. — Vol. 33, No. 1. — P. 109–124. — DOI: 10.1080/02670836.2016.1215064.
138. Жорин В. А. Дробление кристаллов в процессе пластического течения при высоком давлении / В. А. Жорин, Д. П. Шашкин, Н. С. Ениколопян // *Докл. АН СССР.* — 1984. — Т. 278, № 1. — С. 144–147.
139. Смирнова Н. А. Структура, текстура и упрочнение гидроперессованной стали 03X11H10M2T / Н. А. Смирнова та ін. // *Физ. металл. металловед.* — 1986. — Т. 61. — С. 1170–1177.
140. Бриджмен П. В. Исследование больших пластических деформаций и разрыва / П. В. Бриджмен ; пер. с англ. — М. : ИЛ, 1955. — 444 с.
141. Babaei A. Repetitive forging (RF) using inclined punches as a new bulk severe plastic deformation method / A. Babaei та ін. // *Mater. Sci. Eng.: A.* — 2012. — Vol. 558. — P. 150–157. — DOI: 10.1016/j.msea.2012.07.103.
142. Zhao W. S. High density nano-scale twins in Cu induced by dynamic plastic deformation / W. S. Zhao та ін. // *Scr. Mater.* — 2005. — Vol. 53, Iss. 6. — P. 745–749. — DOI: 10.1016/j.scriptamat.2005.05.022.
143. Faraji G. Review of principles and methods of severe plastic deformation for producing ultrafine-grained tubes / G. Faraji, H. Kim // *Mater. Sci. Technol.* — 2016. — Vol. 33, No. 1. — P. 109–124. — DOI: 10.1080/02670836.2016.1215064.

144. Zhilyaev A. P. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications / A. P. Zhilyaev, T. G. Langdon // *Prog. Mater. Sci.* — 2008. — Vol. 53, Iss. 6. — P. 893–979. — DOI: 10.1016/j.pmatsci.2008.03.002.
145. Edalati K. Microstructure and mechanical properties of pure Cu processed by high-pressure torsion / K. Edalati та ін. // *Mater. Sci. Eng.: A.* — 2008. — Vol. 497. — P. 168–173. — DOI: 10.1016/j.msea.2008.06.039.
146. Hohenwarter A. Technical parameters affecting grain refinement by high pressure torsion / A. Hohenwarter та ін. // *Int. J. Mater. Res.* — 2009. — Vol. 100, No. 12. — P. 1653–1661. — DOI: 10.3139/146.110224.
147. Iwahashi Y. Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials / Y. Iwahashi та ін. // *Scr. Mater.* — 1996. — Vol. 35, Iss. 2. — P. 143–146. — DOI: 10.1016/1359-6462(96)00107-8.
148. Сегал В. М. Процессы пластического структурообразования металлов / В. М. Сегал та ін. — Минск : Наука и техника, 1994. — 232 с.
149. Столяров В. В. Получение метастабильных ультрамелкозернистых сплавов равноканальным угловым прессованием / В. В. Столяров, Р. З. Валиев // *Металлы.* — 2004. — № 2. — С. 5–11.
150. Langdon T. E. Using equal-channel angular pressing for refining grain size / T. E. Langdon та ін. // *JOM.* — 2000. — Vol. 52, No. 4. — P. 30–33. — DOI: 10.1007/s11837-000-0063-7.
151. Валиев Р. З. Объемные наноструктурные металлические материалы / Р. З. Валиев, И. В. Александров. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. — 398 с.
152. Xia K. Back pressure equal channel angular consolidation of pure Al particles / K. Xia, X. Wu // *Scr. Mater.* — 2005. — Vol. 53, Iss. 11. — P. 1225–1229. — DOI: 10.1016/j.scriptamat.2005.08.012.
153. Mani B. Consolidation of commercial pure aluminum powder by torsional-equal channel angular pressing (T-ECAP) at room temperature / B. Mani та ін. // *Powder Technol.* — 2012. — Vol. 219. — P. 1–8. — DOI: 10.1016/j.powtec.2011.11.034.

154. Semiatin S. L. The effect of material properties and tooling design on deformation and fracture during equal channel angular extrusion / S. L. Semiatin та ін. // *Acta Mater.* — 2000. — Vol. 48, Iss. 8. — P. 1841–1851. — DOI: 10.1016/S1359-6454(00)00019-7.
155. Sepahi S. Expansion equal channel angular extrusion, as a novel severe plastic deformation technique / S. Sepahi, F. Saniee // *J. Mater. Sci.* — 2015. — Vol. 50, Iss. 12. — P. 4279–4288. — DOI: 10.1007/s10853-015-8937-9.
156. Li S. Finite element analysis of the plastic deformation zone and working load in equal channel angular extrusion / S. Li та ін. // *Mater. Sci. Eng.: A.* — 2004. — Vol. 382. — P. 217–236. — DOI: 10.1016/j.msea.2004.04.067.
157. Tóth L. Non-equal channel angular pressing of aluminum alloy / L. Tóth та ін. // *Scr. Mater.* — 2009. — Vol. 61. — P. 1121–1124. — DOI: 10.1016/j.scriptamat.2009.09.006.
158. Pachla W. Wrought Magnesium Alloys ZM21, ZW3 and WE43 Processed by Hydrostatic Extrusion with Back Pressure / W. Pachla та ін. // *Arch. Metall. Mater.* — 2012. — Vol. 57, Iss. 2. — P. 543–548. — DOI: 10.2478/v10172-012-0050-3.
159. Faraji G. Severe Plastic Deformation Methods, Processing and Properties / G. Faraji, H. S. Kim, H. Torabzadeh Kashi. — Amsterdam: Elsevier, 2018. — DOI: 10.1016/C2016-0-05256-7.
160. Khaimovich P. A. Cryodeformation of metals under isotropic compression (Review) / P. A. Khaimovich // *Low Temp. Phys.* — 2018. — Vol. 44, Iss. 5. — P. 349–370. — DOI: 10.1063/1.5034148.
161. Стародубов Я. Д. Квазигидроэкструдирование металлов в диапазоне температур 300–4,2 К / Я. Д. Стародубов, П. А. Хаймович // *Пробл. прочности.* — 1975. — № 10. — С. 116–117.
162. Хаймович П. А. Криодеформация металлов при всестороннем сжатии / П. А. Хаймович // *Вопр. атом. науки и техн.* — 2006. — № 4. — С. 28–34.

163. Хаймович П. А. От гидроэкструзии к барокриодеформированию / П. А. Хаймович // Физ. техн. высок. давл. — 2013. — Т. 23, № 1. — С. 56–67.
164. Kutniy K. Structural State Effect on Mechanical Properties and Acoustic Emission of High-Purity Titanium at Different Types of Deformation / K. Kutniy та ін. // East European J. Phys. — 2019. — No. 3. — P. 29–37. — DOI: 10.26565/2312-4334-2019-3-04.
165. Мац А. В. Особенности пластической деформации поликристаллического ванадия в условиях всестороннего сжатия и низких температур / А. В. Мац та ін. // Вопр. атом. науки и техн. — 2002. — № 1. — С. 161–164.
166. Тихоновский М. А. Влияние низкотемпературной (77 К) квазигидроэкструзии на свойства титана повышенной чистоты: роль исходного структурного состояния / М. А. Тихоновский та ін. // Физ. низк. темпер. — 2013. — Т. 39, № 11. — С. 1261–1268.
167. Неклюдов И. М. Влияние сочетания деформаций при 77 К волочением и квазигидроэкструзией на физико-механические свойства и структурное состояние стали 06X16H15M3B / И. М. Неклюдов та ін. // Вопр. атом. науки и техн. — 2008. — № 1. — С. 108–114.
168. Исламгалиев Р. К. Высокопрочное состояние дисперсно-упрочненной меди с субмикрозернистой структурой / Р. К. Исламгалиев та ін. // Физ. металл. металловед. — 1993. — Т. 2. — С. 145–149.
169. Nanostructured Materials: Science & Technology / G. M. Chow та ін.; ed. by G. M. Chow, I. V. Noskova. — Boston : Springer Science, 2012. — 457 p.
170. Hanazaki K. Change in microstructures and mechanical properties during deep wire drawing of copper / K. Hanazaki та ін. // Mater. Sci. Eng.: A. — 2010. — Vol. 527. — P. 5699–5707. — DOI: 10.1016/j.msea.2010.05.038.
171. Takata N. Ultrafine grained copper alloy sheets having both high strength and high electric conductivity / N. Takata та ін. // Mater. Lett. — 2009. — Vol. 63, Iss. 19–20. — P. 1757–1760. — DOI: 10.1016/j.matlet.2009.05.037.

172. Спусканюк В. З. Достижение рекордного уровня предела прочности медной проволоки методами ИПД / В. З. Спусканюк та ін. // Физ. техн. высок. давл. — 2010. — Т. 20, № 1. — С. 114–122.
173. Islamgaliev R. K. Thermal stability of submicron grained copper and nickel / R. K. Islamgaliev та ін. // Mater. Sci. Eng.: A. — 1997. — Vol. 237, Iss. 1. — P. 43–51. — DOI: 10.1016/S0921-5093(97)00297-7.
174. Copper alloy wire and cable and method for preparing same: Patent US6053994 U.S., МПК H01B 1/00 / Saleh J., Fisk E.; заявник Southwire Company. — № 09/063,391; заявл. 20.04.1998; опубл. 25.04.2000, Бюл. № 17.
175. Осинцев О. Е. Медь и медные сплавы / О. Е. Осинцев, В. Н. Федоров. — М.: Машиностроение, 2004. — 336 с.
176. Millett P. C. Stabilizing nanocrystalline materials with dopants / P. C. Millett та ін. // Acta Mater. — 2007. — Vol. 55, Iss. 7. — P. 2329–2336. — DOI: 10.1016/j.actamat.2006.11.033.
177. Watanabe C. Mechanical properties of Cu-Cr system alloys with and without Zr and Ag / C. Watanabe та ін. // J. Mater. Sci. — 2008. — Vol. 43, Iss. 3. — P. 813–819. — DOI: 10.1007/s10853-007-2101-7.
178. Hall E. O. The deformation and aging of mild steel / E. O. Hall // Proc. Phys. Soc. B. — 1951. — Vol. 64, Iss. 9. — P. 747–753. — DOI: 10.1088/0370-1301/64/9/302.
179. Russell A. Strengthening Mechanisms / A. Russell, K. Lee // Structure and Properties of Engineering Materials / A. Russell, K. Lee. — [Hoboken] : Wiley, 2005. — Chap. 3. — DOI: 10.1002/0471708542.ch3.
180. Krasilnikov N. Tensile strength and ductility of ultra-fine-grained nickel processed by severe plastic deformation / N. Krasilnikov та ін. // Mater. Sci. Eng.: A. — 2005. — Vol. 397, Iss. 1–2. — P. 330–337. — DOI: 10.1016/j.msea.2005.02.046.
181. Мелехин Н. В. Влияние равноканально-углового прессования на процесс выделения частиц в сплаве Cu-Cr-Zr / Н. В. Мелехин, В. Н. Чувильдеев // Вестн.

Нижегор. ун-та им. Н. И. Лобачевского. Сер.: Физ. тверд. тела. — 2011. — № 5(1). — С. 55–61.

182. Нестеров К. М. Прочность и электропроводность ультрамелкозернистого сплава системы Cu-Cr / К. М. Нестеров та ін. // Вестн. УГАТУ. — 2012. — Т. 16, № 8(53). — С. 110–117.

183. Kapoor G. The Influence of Severe Plastic Deformation and Subsequent Annealing on the Microstructure and Hardness of a Cu–Cr–Zr Alloy / G. Kapoor та ін. // Materials. — 2020. — Vol. 13, Iss. 10. — 2241. — DOI: 10.3390/ma13102241.

184. Zhu F. Excellent mechanical and electrical properties of dilute Cu-Cr-Zr alloy achieved by simply continuous extrusion and rolling processes / F. Zhu та ін. // Mater. Sci. Eng.: A. — 2025. — Vol. 943. — 148816. — DOI: 10.1016/j.msea.2025.148816.

185. Kasperkevičová A. The Effect of Severe Plastic Deformation and Heat Treatment on CuCrZr Alloys / A. Kasperkevičová та ін. // Acta Phys. Pol. A. — 2017. — Vol. 131, No. 5. — P. 1336–1340. — DOI: 10.12693/APhysPolA.131.1336.

186. Fu Y. Research progress on wear resistant coatings on Ti-alloy / Y. Fu та ін. // J. Chin. Soc. Corros. Prot. — 2018. — Vol. 38, No. 2. — P. 117–123.

187. Vladimirov B. V. Microarc oxidation of magnesium alloys: a review / B. V. Vladimirov та ін. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. — 2014. — Vol. 50, No. 3. — P. 195–232.

188. Gomez S. A. Surface modification of zirconium by anodisation as material for permanent implants: in vitro and in vivo study / S. A. Gomez та ін. // J. Mater. Sci.: Mater. Med. — 2013. — Vol. 24, No. 1. — P. 161–169. — DOI: 10.1007/s10856-012-4752-x.

189. Hussein R. O. Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure / R. O. Hussein та ін. // Surf. Coat. Technol. — 2010. — Vol. 205, Iss. 6. — P. 1659–1667. — DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.039.

190. Hussein R. O. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process / R. O. Hussein та ін. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2010. — Vol. 43, Iss. 10. — 105203. — DOI: 10.1088/0022-3727/43/10/105203.
191. Hussein R. O. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing / R. O. Hussein та ін. // *Electrochim. Acta.* — 2013. — Vol. 112. — P. 111–119. — DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.109.
192. Li Q. B. Recent advances of wear-resistant and lubricating micro-arc oxidation coatings on titanium alloys / Q. B. Li та ін. // *Mater. Prot.* — 2017. — Vol. 50, No. 8. — P. 63–67.
193. Simchen F. Introduction to plasma electrolytic oxidation - an overview of the process and applications / F. Simchen та ін. // *Coatings.* — 2020. — Vol. 10, No. 7. — 628. — DOI: 10.3390/coatings10070628.
194. Yerokhin A. Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes on aluminium alloys / A. Yerokhin та ін. // *Surf. Coat. Technol.* — 1998. — Vol. 110, No. 3. — P. 140–146. — DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00694-X.
195. Tsai D. S. Review of the soft sparking issues in plasma electrolytic oxidation / D. S. Tsai, C. C. Chou // *Metals.* — 2018. — Vol. 8, No. 2. — 105. — DOI: 10.3390/met8020105.
196. Walsh F. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys / F. Walsh та ін. // *Trans. IMF.* — 2009. — Vol. 87, No. 3. — P. 122–135. — DOI: 10.1179/174591908X372482.
197. *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition* / ed. by A. Anders. — New York: John Wiley & Sons, 2000.
198. Pelletier J. Plasma-based ion implantation and deposition: a review of physics, technology, and applications / J. Pelletier, A. Anders // *IEEE Trans. Plasma Sci.* — 2005. — Vol. 33, No. 6. — P. 1944–1959. — DOI: 10.1109/TPS.2005.860079.

199. Handbook of Hot-dip Galvanization / ed. by P. Maaß, P. Peißker. — Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2011. — DOI: 10.1002/9783527636884.
200. Dunleavy C. Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation / C. Dunleavy та ін. // Surf. Coat. Technol. — 2009. — Vol. 203, No. 22. — P. 3410–3419. — DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.05.004.
201. Vinnikov D. The microplasma aluminum and titanium oxidation in condensed environments / D. Vinnikov та ін. // Probl. At. Sci. Technol. — 2020. — Vol. 1, No. 125. — P. 178–184. — DOI: 10.46813/2020-125-178.
202. Yang W. Influence of silicate concentration in electrolyte on the growth and performance of plasma electrolytic oxidation coatings prepared on low carbon steel / W. Yang та ін. // J. Mater. Eng. Perform. — 2018. — Vol. 27, Iss. 5. — P. 2345–2353. — DOI: 10.1007/s11665-018-3343-5.
203. Yuting D. The research progress on microarc oxidation of aluminum alloy / D. Yuting та ін. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. — 2020. — Vol. 729, No. 1. — 012055. — DOI: 10.1088/1757-899x/729/1/012055.
204. Zhu Q. Binary additives enhance micro arc oxidation coating on 6061Al alloy with improved anticorrosion property / Q. Zhu та ін. // Coatings. — 2020. — Vol. 10, No. 2. — 128. — DOI: 10.3390/coatings10020128.
205. Sieber M. Plasma electrolytic oxidation of high-strength aluminium alloys-substrate effect on wear and corrosion performance / M. Sieber та ін. // Metals. — 2018. — Vol. 8, No. 5. — 356. — DOI: 10.3390/met8050356.
206. Pezzato L. Plasma electrolytic oxidation coating produced on 39NiCrMo3 steel / L. Pezzato та ін. // Surf. Coat. Technol. — 2016. — Vol. 307. — P. 73–80. — DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.08.057.
207. Antonio R. F. Growth of hydroxyapatite coatings on tantalum by plasma electrolytic oxidation in a single step / R. F. Antonio та ін. // Surf. Coat. Technol. — 2019. — Vol. 357. — P. 698–705. — DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.10.079.

208. Wang Y. Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys / Y. Wang та ін. // Mater. & Des. — 2015. — Vol. 85. — P. 640–652. — DOI: 10.1016/j.matdes.2015.07.086.
209. Rafieerad A. Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate-base composite layer on titanium and its alloys via plasma electrolytic oxidation: A review paper / A. Rafieerad та ін. // Mater. Sci. Eng. C. — 2015. — Vol. 57. — P. 397–413. — DOI: 10.1016/j.msec.2015.07.058.
210. Stojadinović S. Photoluminescence properties of Eu^{3+} doped HfO_2 coatings formed by plasma electrolytic oxidation of hafnium / S. Stojadinović та ін. // Opt. Mater. — 2018. — Vol. 77. — P. 19–24. — DOI: 10.1016/j.optmat.2018.01.014.
211. Yao Z. Preparation of high emissivity and low absorbance thermal control coatings on Ti alloys by plasma electrolytic oxidation / Z. Yao та ін. // Surf. Coat. Technol. — 2014. — Vol. 242. — P. 146–151. — DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.01.034.
212. Wang L. Thermal control coatings on magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation / L. Wang та ін. // Appl. Surf. Sci. — 2013. — Vol. 280. — P. 151–155. — DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.04.115.
213. Wang M. Study on Growth Mechanism and Characteristics of Zirconium Alloy Micro-Arc Oxidation Film / M. Wang та ін. // Metals. — 2023. — Vol. 13, No. 5. — 935. — DOI: 10.3390/met13050935.
214. Wang W. Effect of Discharge Energy on Micro-Arc Oxidation Coating of Zirconium Alloy / W. Wang та ін. // Materials. — 2024. — Vol. 17, No. 13. — 3166. — DOI: 10.3390/ma17133166.
215. Rusu O. A. Plasma Electrolytic Oxidation of Titanium and its Surface Chemistry Investigation / O. A. Rusu, V. C. Ion // J. Nucl. Res. Dev. — 2022. — No. 23. — P. 50–54.
216. Astudillo-Ortiz E. Evaluation of Injectable Hyaluronic Acid-Based Hydrogels for Endodontic Tissue Regeneration / E. Astudillo-Ortiz та ін. // Materials. — 2021. — Vol. 14, No. 23. — 7325. — DOI: 10.3390/ma14237325.

217. Pawlyta M. Transmission electron microscopy observations on phase transformations during aluminium/mullite composites formation by gas pressure infiltration / M. Pawlyta та ін. // *Mater. Charact.* — 2016. — Vol. 114. — P. 9–17. — DOI: 10.1016/j.matchar.2016.02.003.
218. Schreckenbach J. Preparation and microstructure characterization of anodic spark deposited barium titanate conversion layers / J. Schreckenbach та ін. // *J. Mater. Res.* — 1999. — Vol. 14, No. 4. — P. 1437–1443. — DOI: 10.1557/JMR.1999.0194.
219. Li K. Tuning the surface characteristic of Al-Si alloys and its impacts on the formation of micro arc oxidation layers / K. Li та ін. // *Coatings.* — 2021. — Vol. 11, No. 4. — 453. — DOI: 10.3390/coatings11040453.
220. Kazanski B. Fluoride ions as modifiers of the oxide layer produced by plasma electrolytic oxidation on AZ91D magnesium alloy / B. Kazanski та ін. // *Appl. Surf. Sci.* — 2013. — Vol. 287. — P. 461–466. — DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.09.180.
221. Wang L. Effect of potassium fluoride on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation films formed on AZ31 magnesium alloy / L. Wang та ін. // *J. Alloys Compd.* — 2009. — Vol. 480, No. 2. — P. 469–474. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.01.102.
222. Blankenship L. S. Modulating the porosity of carbons for improved adsorption of hydrogen, carbon dioxide, and methane: a review / L. S. Blankenship, R. Mokaya // *Mater. Adv.* — 2022. — Vol. 3, No. 4. — P. 1905–1930. — DOI: 10.1039/d1ma00911g.
223. Ding M. Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials / M. Ding та ін. // *Chem. Soc. Rev.* — 2019. — Vol. 48, No. 10. — P. 2783–2828. — DOI: 10.1039/C8CS00829A.
224. Pera-Titus M. Porous inorganic membranes for CO₂ capture: Present and prospects / M. Pera-Titus // *Chem. Rev.* — 2014. — Vol. 114, No. 2. — P. 1413–1492. — DOI: 10.1021/cr400237k.

225. Sevilla M. Energy storage applications of activated carbons: Supercapacitors and hydrogen storage / M. Sevilla, R. Mokaya // *Energy Environ. Sci.* — 2014. — Vol. 7, No. 4. — P. 1250–1280. — DOI: 10.1039/c3ee43525c.
226. Altwala A. Predictable and targeted activation of biomass to carbons with high surface area density and enhanced methane storage capacity / A. Altwala, R. Mokaya // *Energy Environ. Sci.* — 2020. — Vol. 13, No. 9. — P. 2967–2978. — DOI: 10.1039/D0EE01340D.
227. Riley B. J. Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: A review / B. J. Riley та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 2016. — Vol. 470. — P. 307–326. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.11.038.
228. Yadollahi M. Capture of iodine in solution and vapor phases by newly synthesized and characterized encapsulated Cu₂O nanoparticles into the TMU-17-NH₂ MOF / M. Yadollahi та ін. // *J. Hazard. Mater.* — 2020. — Vol. 399. — 122872. — DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122872.
229. Maddrell E. R. Capture of iodine from the vapour phase and immobilisation as sodalite / E. R. Maddrell та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 2015. — Vol. 467. — P. 271–279. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.09.038.
230. Achaw O.-W. A Study of the Porosity of Activated Carbons Using the Scanning Electron Microscope / O.-W. Achaw // *Scanning Electron Microscopy.* — Rijeka: IntechOpen, 2012. — P. 473–490. — DOI: 10.5772/36337.
231. Mohammad-Khah A. Activated charcoal: Preparation, characterization and applications: A review article / A. Mohammad-Khah, R. Ansari // *Int. J. ChemTech Res.* — 2009. — Vol. 1, No. 4. — P. 859–869. — DOI: 10.3390/nano9010103.
232. Gupta R. Advanced coal characterization: A review / R. Gupta // *Energy & Fuels.* — 2007. — Vol. 21, No. 2. — P. 451–460. — DOI: 10.1021/ef060411m.
233. Aurelio S. J. Activated carbon: A review of residual precursors, synthesis processes, characterization techniques, and applications in the improvement of biogas

- / S. J. Aurelio та ін. // Environ. Eng. Res. — 2023. — Vol. 28, No. 3. — 220100–21. — DOI: 10.4491/eer.2022.100.
234. Nguyen N. V. Simultaneous recovery of gold and iodine from the waste rinse water of the semiconductor industry using activated carbon / N. V. Nguyen та ін. // Mater. Trans. — 2012. — Vol. 53, No. 4. — P. 760–765. — DOI: 10.2320/matertrans.M2012009.
235. Guo Y. The effects of thermal regeneration conditions and inorganic compounds on the characteristics of activated carbon used in power plant / Y. Guo, E. Du // Energy Procedia. — 2012. — Vol. 17. — P. 444–449. — DOI: 10.1016/j.egypro.2012.02.118.
236. Horikawa T. Characteristics and humidity control capacity of activated carbon from bamboo / T. Horikawa та ін. // Bioresour. Technol. — 2010. — Vol. 101, No. 11. — P. 3964–3969. — DOI: 10.1016/j.biortech.2010.01.032.
237. He F. Influence of humidity on adsorption performance of activated carbon / F. He та ін. // E3S Web Conf. — 2023. — Vol. 416, No. 11. — 01001. — DOI: 10.1051/e3sconf/202341601001.
238. Fujiwara H. Spectroscopic ellipsometry: principles and applications / H. Fujiwara. — Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007. — 369 p.
239. Losurdo M. Ellipsometry at nanoscale / M. Losurdo, K. Hingerl. — Berlin: Springer, 2013. — 730 p.
240. Politano G. G. Spectroscopic Ellipsometry: Advancements, Applications and Future Prospects in Optical Characterization / G. G. Politano, C. Versace // Spectroscopy J. — 2023. — Vol. 1, No. 3. — P. 163–181. — DOI: 10.3390/spectroscj1030014.
241. Громов В. К. Введение в эллипсометрию / В. К. Громов. — Ленинград: Издательство Ленинградского университета, 1986. — 192 с.
242. Azzam R. M. A. Ellipsometry and Polarized Light / R. M. A. Azzam, N. M. Bashara. — Amsterdam, New York, Oxford: North Holland Publishing Company, 1997. — 583 p.

243. Zollner S. Spectroscopic ellipsometry from 10 to 700 K / S. Zollner та ін. // *Adv. Opt. Technol.* — 2022. — Vol. 11. — P. 117–135.
244. Hajduk B. Temperature-Dependent Spectroscopic Ellipsometry of Thin Polymer Films / B. Hajduk та ін. // *J. Phys. Chem. B.* — 2020. — Vol. 124. — P. 3229–3251.
245. Bairagi S. Zinc gallate (ZnGa_2O_4) epitaxial thin films: Determination of optical properties and bandgap estimation using spectroscopic ellipsometry / S. Bairagi та ін. // *Opt. Mater. Express.* — 2022. — Vol. 12. — P. 3284–3295.
246. Katzenmeyer A. M. Assessing atomically thin delta-doping of silicon using mid-infrared ellipsometry / A. M. Katzenmeyer та ін. [et al.] // *J. Mater. Res.* — 2020. — Vol. 35. — P. 2098–2105.
247. Politano G. G. Variable-Angle Spectroscopic Ellipsometry of Graphene-Based Films / G. G. Politano, C. Versace // *Coatings.* — 2021. — Vol. 11, No. 4. — 462. — DOI: 10.3390/coatings11040462.
248. Liu J. Machine learning powered ellipsometry / J. Liu та ін. // *Light Sci. Appl.* — 2021. — Vol. 10. — 55. — DOI: 10.1038/s41377-021-00488-5.
249. Arunachalam A. Machine learning-enhanced efficient spectroscopic ellipsometry modeling / A. Arunachalam та ін. // *arXiv.* — 2022. — arXiv:2201.04933.
250. Vala D. Broadband Mueller ellipsometer as an all-in-one tool for spectral and temporal analysis of mutarotation kinetics / D. Vala та ін. // *RSC Adv.* — 2023. — Vol. 13. — P. 6582–6592. — DOI: 10.1039/d3ra00562j.
251. Gangwar M. S. Influence of microstructure on dielectric function and plasmonic properties of silver nanoparticles grown by solid state dewetting: A spectroscopic ellipsometry study / M. S. Gangwar, P. Agarwal // *Phys. Scr.* — 2023. — Vol. 98. — 105944.
252. Leigh W. Monitoring of the Initial Stages of Diamond Growth on Aluminum Nitride Using In Situ Spectroscopic Ellipsometry / W. Leigh та ін. // *ACS Omega.* — 2023. — Vol. 8. — P. 30442–30449. — DOI: 10.1021/acsomega.3c03831.

253. Potočnik T. Fast Twist Angle Mapping of Bilayer Graphene Using Spectroscopic Ellipsometric Contrast Microscopy / T. Potočnik та ін. [et al.] // *Nano Lett.* — 2023. — Vol. 23. — P. 5506–5513. — DOI: 10.1021/acs.nanolett.3c00424.
254. Singh A. K. Spectroscopic Ellipsometry Study of Thermally Evaporated Tin Telluride (SnTe) Thin Films / A. K. Singh та ін. // *J. Electron. Mater.* — 2023. — Vol. 52. — P. 7132–7142.
255. Emam-Ismail M. Spectroscopic ellipsometry and morphological studies of nanocrystalline NiO and NiO/ITO thin films deposited by e-beams technique / M. Emam-Ismail та ін. // *Opt. Mater.* — 2021. — Vol. 112. — 110763. — DOI: 10.1016/j.optmat.2021.110763.
256. Plikusiene I. Investigation of SARS-CoV-2 nucleocapsid protein interaction with a specific antibody by combined spectroscopic ellipsometry and quartz crystal microbalance with dissipation / I. Plikusiene та ін. // *J. Colloid Interface Sci.* — 2022. — Vol. 626. — P. 113–122. — DOI: 10.1016/j.jcis.2022.06.128.
257. Petrik P. Mapping and Imaging of Thin Films on Large Surfaces / P. Petrik, M. Fried // *Phys. Status Solidi.* — 2022. — Vol. 219. — 2100800. — DOI: 10.1002/pssa.202100800.
258. Belyaeva A. I. Optical characteristics of recrystallized tungsten mirrors exposed to low-energy, high flux D plasmas / A. I. Belyaeva та ін. [et al.] // *J. Nucl. Mater.* — 2011. — Vol. 413. — P. 5–10. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.03.003.
259. Belyaeva A. I. Modification of optical properties of recrystallized tungsten due to the change in surface morphology induced by deuterium ion bombardment / A. I. Belyaeva та ін. // *Bull. Russ. Acad. Sci., Phys.* — 2011. — Vol. 75, No. 5. — P. 763–766. — DOI: 10.3103/S106287381105004X.
260. Alimov V. Kh. Modification of optical properties of tungsten exposed to low-energy, high flux deuterium plasma ions / V. Kh. Alimov та ін. [et al.] // *Probl. At. Sci. Technol., Ser. Plasma Phys.* — 2011. — Vol. 17, No. 1. — P. 179–181.

261. Tompkins H. G. Spectroscopic Ellipsometry And Reflectometry: A User's Guide / H. G. Tompkins, W. A. McGahan. — New York : Willey-Interscience, 1999. - 248 p.
262. Bardamid A. F. Optical properties of Al mirrors under impact of deuterium plasma ion in experiments simulating ITER conditions / A. F. Bardamid та ін. [et al.] // J. Nucl. Mater. — 2009. — Vol. 393. — P. 473–480. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.07.017.
263. Balden M. Surface roughening and grain orientation dependence of the erosion of polycrystalline stainless steel by irradiation / M. Balden та ін. [et al.] // J. Nucl. Mater. — 2004. — Vol. 329–333. — P. 1515–1519. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2004.04.372.
264. Торопец А. С. Оптика шероховатой поверхности / А. С. Торопец. — Л.: Машиностроение, 1988. — 191 с.
265. Light scattering and nanoscale surface roughness [Text] / A. A. Maradudin (Ed.). — Springer, 2007. — 496 p.
266. Ohlídal I. Ellipsometry of thin film systems / I. Ohlídal, D. Franta // Prog. Opt. — 2000. — Vol. 41. — P. 181–282. — DOI: 10.1016/S0079-6638(00)80016-1.
267. Миллер Б. М. Теория случайных процессов в примерах и задачах / Б. М. Миллер, А. Р. Панков. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 320 с.
268. Braun M. M. Effective optical properties of non-absorbing nanoporous thin films / M. M. Braun, L. Pilon // Thin Solid Films. — 2006. — Vol. 496, No. 2. — P. 505–514. — DOI: 10.1016/j.tsf.2005.07.037.
269. Hutchinson N. J. Effective optical properties of highly ordered mesoporous thin film / N. J. Hutchinson та ін. // Thin Solid Films. — 2010. — Vol. 518. — P. 2141–2146. — DOI: 10.1016/j.tsf.2009.11.026.
270. Hutchinson N. J. Reflectance of surfactant-templated mesoporous silica thin films: Simulation versus experiments / N. J. Hutchinson та ін. [et al.] // Thin Solid Films. — 2010. — Vol. 518. — P. 2134–2140. — DOI: 10.1016/j.tsf.2009.11.025.
271. Navid A. Effect of polarization and morphology on the optical properties of absorbing nanoporous thin films / A. Navid, L. Pilon // Thin Solid Films. — 2008. — Vol. 516. — P. 4159–4167. — DOI: 10.1016/j.tsf.2007.12.115.

272. Garahan A. Effective optical properties of absorbing nanoporous and nanocomposite thin films / A. Garahan та ін. // *J. Appl. Phys.* — 2007. — Vol. 101, No. 11. — 014320. — DOI: 10.1063/1.2739348.
273. Franta D. Comparison of effective medium approximation and Rayleigh-Rice theory concerning ellipsometric characterization of rough surface / D. Franta, I. Ohlídal // *Opt. Commun.* — 2005. — Vol. 248, No. 4–6. — P. 459–467. — DOI: 10.1016/j.optcom.2004.12.040.
274. Born M. Principles of Optics / M. Born, E. Wolf. — New York: Pergamon, 1999. — 986 p.
275. Vorburger T. V. Ellipsometry of rough surfaces / T. V. Vorburger, K. C. Ludema // *Appl. Opt.* — 1980. — Vol. 19, No. 4. — P. 561–573. — DOI: 10.1364/AO.19.000561.
276. Kuhne P. Advanced Terahertz Frequency-Domain Ellipsometry Instrumentation for In Situ and Ex Situ Applications / P. Kuhne та ін. // *IEEE Trans. THz Sci. Technol.* — 2018. — Vol. 8, No. 3. — P. 257. — DOI: 10.1109/TTHZ.2018.2814347.
277. Park S. Terahertz-frequency dielectric anisotropy in three-dimensional polymethacrylates fabricated by stereolithography / S. Park та ін. // *Opt. Lett.* — 2020. — Vol. 45, No. 7. — P. 1982. — DOI: 10.1364/OL.382988.
278. Kuzikova A. V. Modified theory of terahertz time domain magneto-optical ellipsometry of magnetic media / A. V. Kuzikova та ін. // *SPIE Vol. 11348* / Ed. by M. Jarrahi, S. Preu, D. Turchinovich. — 2020. — DOI: 10.1117/12.2560501.
279. Tachi K. Measurement of the properties of GaN layers using terahertz time-domain spectroscopic ellipsometry / K. Tachi та ін. // *Phys. Status Solidi B.* — 2017. — Vol. 254, No. 8. — 1600767. — DOI: 10.1002/pssb.201600767.
280. Karl N. Characterization of an active metasurface using terahertz ellipsometry / N. Karl та ін. // *Appl. Phys. Lett.* — 2017. — Vol. 111, No. 19. — 191101. — DOI: 10.1063/1.5004194.

281. Brundermann E. Terahertz Techniques / E. Brundermann та ін. — Berlin: Springer, 2012. — DOI: 10.1007/978-3-642-02592-1.
282. Zhong S. Progress in terahertz nondestructive testing: A review / S. Zhong // Front. Mech. Eng. — 2018. — P. 1–9. — DOI: 10.1007/s11465-018-0495-9.
283. Ogieglo W. Direct ellipsometry for non-destructive characterization of interfacially-polymerized thin-film composite membranes / W. Ogieglo та ін. // J. Membrane Sci. — 2020. — Vol. 608. — 118174. — DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118174.
284. Stoik C. D. Nondestructive evaluation of aircraft composites using transmissive terahertz time domain spectroscopy / C. D. Stoik та ін. // Opt. Exp. — 2008. — Vol. 16, No. 21. — P. 17039. — DOI: 10.1364/OE.16.017039.
285. Pawar A. Y. Terahertz technology and its applications / A. Y. Pawar та ін. // Drug Invention Today. — 2013. — Vol. 5. — P. 157–163. — DOI: 10.1016/j.dit.2013.03.009.
286. Ren L. Carbon nanotube terahertz polarizer / L. Ren та ін. // Nano Lett. — 2009. — Vol. 9. — P. 2610–2613. — DOI: 10.1021/nl900815s.
287. Ferraro A. Flexible terahertz wire grid polarizer with high extinction ratio and low loss / A. Ferraro та ін. // Opt. Lett. — 2016. — Vol. 41. — P. 2009–2012. — DOI: 10.1364/OL.41.002009.
288. Huang Z. Robust thin-film wire-grid THz polarizer fabricated via a low-cost approach / Z. Huang та ін. // IEEE Photonics Technol. Lett. — 2013. — Vol. 25. — P. 81–84. — DOI: 10.1109/LPT.2012.2227668.
289. Lin X.-W. Self-polarizing terahertz liquid crystal phase shifter / X.-W. Lin та ін. // AIP Advances. — 2011. — Vol. 1. — 032133. — DOI: 10.1063/1.3639894.
290. Reid M. Terahertz birefringence and attenuation properties of wood and paper / M. Reid, R. Fedosejevs // Appl. Opt. — 2006. — Vol. 45. — P. 2766–2772. — DOI: 10.1364/AO.45.002766.

291. Todoruk T. M. Origin of birefringence in wood at terahertz frequencies / T. M. Todoruk та ін. // IEEE Trans. THz Sci. Technol. — 2012. — Vol. 2. — P. 123–130. — DOI: 10.1109/TTHZ.2011.2178224.
292. Hernandez-Serrano A. I. q-plate for the generation of terahertz cylindrical vector beams fabricated by 3D printing / A. I. Hernandez-Serrano та ін. // J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves. — 2017. — Vol. 38. — P. 938–944. — DOI: 10.1007/s10762-017-0391-y.
293. Rohrbach D. 3D-printed THz wave- and phaseplates / D. Rohrbach та ін. // Opt. Express. — 2021. — Vol. 29. — P. 27160–27170. — DOI: 10.1364/OE.434407.
294. Castro-Camus E. Additive manufacture of photonic components for the terahertz band / E. Castro-Camus та ін. // J. Appl. Phys. — 2020. — Vol. 127. — 210901. — DOI: 10.1063/5.0003073.
295. Chen X. An introduction to terahertz time-domain spectroscopic ellipsometry / X. Chen, E. Pickwell-MacPherson // APL Photonics. — 2022. — Vol. 7. — 071101. — DOI: 10.1063/5.0095796.
296. Guo Q. THz time-domain spectroscopic ellipsometry with simultaneous measurements of orthogonal polarizations / Q. Guo та ін. // IEEE Trans. THz Sci. Technol. — 2019. — Vol. 9. — P. 422–429. — DOI: 10.1109/TTHZ.2019.2921501.
297. Ketelsen H. THz time-domain ellipsometer for material characterization and paint quality control with more than 5 THz bandwidth / H. Ketelsen та ін. // Appl. Sci. — 2022. — Vol. 12. — 3744. — DOI: 10.3390/app12083744.
298. Mazaheri Z. Accurate THz ellipsometry using calibration in time domain / Z. Mazaheri та ін. // Sci. Rep. — 2022. — Vol. 12. — 7342. — DOI: 10.1038/s41598-022-11444-y.
299. Neshat M. Terahertz time-domain spectroscopic ellipsometry: instrumentation and calibration / M. Neshat, N. P. Armitage // Opt. Express. — 2012. — Vol. 20. — P. 29063–29075. — DOI: 10.1364/OE.20.029063.

300. Matsumoto N. Measurement of the dielectric constant of thin films by terahertz time-domain spectroscopic ellipsometry / N. Matsumoto та ін. // *Opt. Lett.* — 2011. — Vol. 36. — P. 265–267. — DOI: 10.1364/OL.36.000265.
301. Xu K. Terahertz time-domain polarimetry (THz-TDP) based on the spinning E-O sampling technique: determination of precision and calibration / K. Xu та ін. // *Opt. Express.* — 2020. — Vol. 28. — P. 13482–13496. — DOI: 10.1364/OE.392652.
302. Nagashima T. Measurement of complex optical constants of a highly doped Si wafer using terahertz ellipsometry / T. Nagashima, M. Hangyo // *Appl. Phys. Lett.* — 2001. — Vol. 79. — P. 3917–3919. — DOI: 10.1063/1.1426214.
303. Mazaheri Z. Terahertz time-domain ellipsometry: tutorial / Z. Mazaheri та ін. // *J. Opt. Soc. Am. A.* — 2022. — Vol. 39. — P. 1420–1433. — DOI: 10.1364/JOSAA.463133.
304. Agulto V. C. Development of terahertz time-domain rotating-analyzer ellipsometry / V. C. Agulto та ін. // *Proc. 2022 Conf. Lasers and Electro-Optics Pacific Rim.* — Optica Publishing Group, 2022. — P. CTuP3C02. — DOI: 10.1364/CLEOPR.2022.CTuP3C02.
305. Schubert M. Terahertz electron paramagnetic resonance generalized spectroscopic ellipsometry: The magnetic response of the nitrogen defect in 4H-SiC / M. Schubert та ін. // *Appl. Phys. Lett.* — 2022. — Vol. 120. — 102101. — DOI: 10.1063/5.0082353.
306. Kühne P. Invited Article: An integrated mid-infrared, far-infrared, and terahertz optical Hall effect instrument / P. Kühne та ін. // *Rev. Sci. Instrum.* — 2014. — Vol. 85. — 071301. — DOI: 10.1063/1.4889923.
307. Hofmann T. Variable-wavelength frequency-domain terahertz ellipsometry / T. Hofmann та ін. // *Rev. Sci. Instrum.* — 2010. — Vol. 81. — 023101. — DOI: 10.1063/1.3297902.
308. Klenner M. Spectroscopic measurement of material properties using an improved millimeter-wave ellipsometer based on metallic substrates / M. Klenner та ін. // *IEEE*

- Trans. Instrum. Meas. — 2016. — Vol. 65. — P. 2551–2559. — DOI: 10.1109/TIM.2016.2605922.
309. Kühne P. Advanced terahertz frequency-domain ellipsometry instrumentation for in situ and ex situ applications / P. Kühne та ін. // IEEE Trans. THz Sci. Technol. — 2018. — Vol. 8. — P. 257–270. — DOI: 10.1109/TTHZ.2018.2814347.
310. Hofmann T. Terahertz ellipsometry and terahertz optical-Hall effect / T. Hofmann та ін. // Thin Solid Films. — 2011. — Vol. 519. — P. 2593–2600. — DOI: 10.1016/j.tsf.2010.11.077.
311. Hesler J. L. The development of quasi-optical THz detectors / J. L. Hesler та ін. // ICIMW 2008. — 2008. — P. 1–2. — DOI: 10.1109/ICIMW.2008.4665521.
312. Liu L. A broadband quasi-optical terahertz detector utilizing a zero bias Schottky diode / L. Liu та ін. // IEEE Microwave Wireless Compon. Lett. — 2010. — Vol. 20. — P. 504–506. — DOI: 10.1109/LMWC.2010.2053158.
313. Belyaeva, A. I. Simultaneous impact of neutron irradiation and sputtering on the surface structure of self-damaged tungsten / A. I. Belyaeva, A. A. Savchenko, A. A. Galuza, I. V. Kolenov // AIP Advances. 2014. Vol. 4. 077121.
314. Беляева, А. И. Роль рекристаллизации вольфрама в формировании шероховатости его поверхности под влиянием последовательного воздействия нейтронов и распыления / А. И. Беляева, А. А. Галуза, А. А. Савченко, И. В. Колонов // Металлофиз. новейшие технол. 2016. Т. 38, № 8. С. 1077–1102.
315. Belyaeva, A. I. Thermal grain boundary grooves formation in tungsten under recrystallization / A. I. Belyaeva, A. A. Galuza, I. V. Kolenov, A. A. Savchenko // Probl. At. Sci. Technol. 2017. № 2. P. 38–43.
316. Belyaeva, A. I. Surface energy anisotropy for the low-index crystal surfaces of the textured polycrystalline bcc tungsten: experimental and theoretical analysis / A. I. Belyaeva, A. A. Galuza, A. A. Savchenko, I. V. Kolenov // Probl. At. Sci. Technol. 2017. № 5. P. 14–20.

317. Savchenko, A. A. The role of surface energy anisotropy in the formation of a stepped relief of polycrystalline W under sputtering with Ar ions / A. A. Savchenko, A. A. Galuza, A. I. Belyaeva, I. V. Kolenov // *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 125. 065307. DOI: 10.1063/1.5081788.
318. Беляева, А. И. Особенности формирования термических канавок на поверхности вольфрама при рекристаллизации / А. И. Беляева, И. В. Колонов, А. А. Савченко, П. Л. Вейцман // *Физические явления в твердых телах: материалы XII Междунар. конф., Харьков, 2015.* С. 80.
319. Belyaeva, A. I. Trends in sputtering: surface energy anisotropies / A. I. Belyaeva, A. A. Galuza, A. A. Savchenko, I. V. Kolenov // *Problems of modern nuclear power: abstr. XIII Int. Sci. and Tech. Conf., Kharkiv, 2017.* P. 21.
320. Wirtz O. M. Thermal Shock Behaviour of Different Tungsten Grades under Varying Conditions : дис. / O. M. Wirtz ; Techn. Hochsch. Forschungszentrum Jülich. — Aachen, 2012.
321. Alimov V. Kh. Hydrogen isotope exchange in tungsten irradiated sequentially with low-energy deuterium and protium ions / V. Kh. Alimov та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 2012. — Vol. 420, No. 1–3. — P. 370–374. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.08.026.
322. Rusinov A. Impact of Nitrogen Seeding on Plasma Facing Components in QUEST / A. Rusinov та ін. // *Plasma Fusion Res.* — 2012. — Vol. 7. — 1405105. — DOI: 10.1585/pfr.7.1405105.
323. Courtney T. H. *Mechanical Behavior of Materials* / T. H. Courtney. — Long Grove: Waveland Press, 2000.
324. Belyaeva A. I. Effect of sputtering on the samples of ITER-grade tungsten preliminarily irradiated by tungsten ions: Optical investigations / A. I. Belyaeva та ін. // *Phys. Metals Metallogr.* — 2013. — Vol. 114, No. 6. — P. 703–713. — DOI: 10.1134/S0031918X13060033.

325. Galuza O. A. Optical Properties of ITER Grade Tungsten / O. A. Galuza та ін. // *Металлофиз. Новейшие Технол.* — 2009. — Vol. 31, No. 6. — P. 791–802. — DOI: 10.15407/mfint.31.06.0791.
326. Galuza A. A. A system for the automation of a cryogenic spectral ellipsometer / A. A. Galuza та ін. // *Instrum. Exper. Techn.* — 2003. — Vol. 46, No. 4. — P. 477–479. — DOI: 10.1023/A:1025537126131.
327. Belyaeva A. I. Optical properties of W-films deposited on transparent substrates / A. I. Belyaeva та ін. // *Пробл. Атомної Науки і Техніки.* — 2014. — No. 2 (90). — P. 174–177.
328. Belyaeva A. I. The optical properties of tungsten and tungsten-based materials / A. I. Belyaeva та ін. // *Пробл. Атомної Науки і Техніки.* — 2009. — No. 2 (93). — P. 191–193.
329. Balden M. Impact of oxygen on deuterium retention and optical properties of tungsten and tungsten carbide / M. Balden та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 2004. — Vol. 329–333. — P. 1515–1519. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2004.04.144.
330. *Handbook of Optical Constants of Solids* / Ed. by E. D. Palik. — San Diego: Academic Press, 1997.
331. Belyaeva A. I. Optical properties and deuterium retention in tungsten and tungsten carbide layers exposed to deuterium plasma / A. I. Belyaeva та ін. // *J. Nucl. Mater.* — 2005. — Vol. 345, No. 2–3. — P. 101–105. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2005.06.014.
332. Voitsenya V. S. Impact of Nitrogen Seeding in the Plasma of the URAGAN-3M Stellarator on the Optical Properties of Tungsten Samples / V. S. Voitsenya та ін. // *Plasma Devices Oper.* — 2009. — Vol. 17, No. 2. — P. 144–149. — DOI: 10.1080/15392440902808791.
333. Belyaeva, A. I. Effect of quasi-hydrostatic extrusion on microhardness in CuCrCr alloy / A. I. Belyaeva, A.A. Galuza, P.A. Khaimovich, I.V. Kolenov, A.A. Savchenko, I.V. Ryzhkov, A.F. Shtan', S.I. Solodovchenko, N.A. Shulgin // *Probl. Atomic Sci. Technol., Ser. Plasma Phys.* 2015. No. 1 (95). P. 170–173.

334. Belyaeva, A. I. Effect of Various Kinds of Severe Plastic Deformation on the Structure and Electromechanical Properties of Precipitation-Strengthened CuCrZr Alloy / A. I. Belyaeva, A. A. Galuza, P. A. Khaimovich, I. V. Kolenov, A. A. Savchenko, S. I. Solodovchenko, N. A. Shul'gin // Phys. Met. Metallogr. 2016. Vol. 117, No. 11. P. 1170–1178.
335. Belyaeva, A. I. Anisotropy of structure and strength properties of high-temperature Cu-Cr-Zr composite, induced by equal-channel angular pressing / A. I. Belyaeva, A. A. Galuza, I. V. Kolenov, S. N. Faizova, G. I. Raab, I. A. Faizov // J. Nano- Electron. Phys. 2016. Vol. 8, No. 4(2). 04082 (6 pp). DOI: 10.21272/jnep.8(4(2)).04082.
336. Tikhonovsky, M. A. Developments in cryodeformation: upsetting under all-round compression / M. A. Tikhonovsky, P. A. Khaimovich, I. V. Kolenov, N. A. Shul'gin, V. S. Okovit // Low Temp. Phys. 2022. Vol. 48. P. 264.
337. Belyaeva, A. I. Effect of low-temperature quasihydroextrusion on the structure and physical properties of CuCrZr alloy / A. I. Belyaeva, P. A. Khaimovich, A. A. Galuza, I. V. Kolenov, A. A. Savchenko // Low Temp. Phys. 2023. Vol. 49 (2). P. 238–247.
338. Belyaeva, A.I. Effect of the grain size of the precipitate distribution of the precipitate-strengthened CuCrZr alloy / A.I. Belyaeva, A.A. Galuza, P.A. Khaimovich, I.V. Kolenov, A.A. Savchenko, I.V. Ryzhkov, A.F. Shtan', S.I. Solodovchenko, N.A. Shulgin. // Plasma Phys. and Controlled Fusion: Int. Conf.-School, Book of Abstracts, Kharkiv, 2014. P. 56.
339. Belyaeva, A. I. Anisotropy of structure and properties of high-temperature strength CuCrZr alloy processed by ECAP / A. I. Belyaeva, I. V. Kolenov, A. A. Savchenko, P. L. Veitsman // Physical Phenomena in Solids: Materials XII Int. Conf., Kharkiv, 2015. P. 93.
340. Беляева, А.И. Влияние квазигидроэкструзии на механические свойства и радиационную стойкость хром-циркониевой бронзы / А.И. Беляева, А.А. Галуза, И.В. Коленов, А.А. Савченко, П.А. Хаймович, Н.А. Шульгин, С.И.

- Солодовченко, И.В Рыжков, А.Ф. Штань // Проблемы современной ядерной энергентики: материалы XIII Междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 2017. С. 60–61.
341. Беляева, А.И. Влияние степени деформации барокриодеформированием при 77К на микроструктуру сплава БрХЦр / А.И. Беляева, П.А. Хаймович, А.А. Галуза, И.В. Коленов, А.А. Савченко, Н.А. Шульгин, С.И. Солодовченко, Е.В. Черняева // Перспективные материалы и технологии: материалы симпозиума, Брест, 2019. С. 99.
342. Belyaeva, A. I. Effect of deformation degree under quasihydroextrusion at 77K on the structure and properties of CuCrZr alloy / A.I. Belyaeva, P.A. Khaimovich, A.A. Galuza, I.V. Kolenov, A.A. Savchenko, N.A. Shul'gin // Physical Phenomena in Solids: Theses XIV Int. Conf., Kharkiv, 2019. P. 89.
343. Belyaeva, A. Effect of Barocryodeformation Degree at 77 K on the Precipitation Structure in CuCrZr Alloy / A. Belyaeva, I. Kolenov, P. Khaimovich, A. Galuza, A. Savchenko // Lecture Notes in Mechanical Engineering. 2021. P. 271–281.
344. Коленов, И. Расширение возможностей криодеформирования при всестороннем сжатии / И. Коленов, П. Хаймович, М. Тихоновский, Н. Шульгин, А. Левенец // Високочисті матеріали: матеріали доповідей 6-ї Міжнар. конф., Харків, 2021.
345. Khaimovich, P. A. Cryodeformation of Metals under All-Around Compression / P. A. Khaimovich, I. V. Kolenov, S. B. Sapozhkov // AIP Conf. Proc. 2022. Vol. 2486. 030014.
346. Ladd M. F. C. Structure Determination by X-ray Crystallography / M. F. C. Ladd, R. A. Palmer. — 3rd ed. — New York : Plenum Press, 1993. — DOI: 10.1007/978-1-4614-3954-7.
347. Handbook of Materials Measurement Methods / Ed. by H. Czichos та ін. — Berlin : Springer, 2007. — DOI: 10.1007/978-3-540-30300-8.

348. West A. R. *Solid State Chemistry and Its Applications* / A. R. West. — New York : Wiley, 2014.
349. Пустовалов В. В. Оптичні властивості наночастинок і наноструктур металів / В. В. Пустовалов // *Фізика низьких температур*. — 2008. — Т. 34. — С. 871–880.
350. Ibach H. *Solid-state physics: an introduction to principles of materials science* / H. Ibach, H. Lüth. — New York: Springer, 2009. — 536 p.
351. Batra I. S. Structural changes in tungsten under helium ion irradiation / I. S. Batra et al. // *Materials Science and Engineering A*. — 2002. — Vol. 356. — P. 32–36. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00852-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00852-3)
352. Niu R. Deformation induced precipitation in CuCrZr composites / R. Niu et al. // *Materials Science & Engineering A*. — 2023. — Vol. 875. — Article 145092. - <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145092>
353. Tang X. A study on the mechanical and electrical properties of high-strength CuCrZr alloy fabricated using laser powder bed fusion / X. Tang et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2022. — Vol. 924. — Article 166627. - <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166627>
354. Sousa T. G. Combining severe plastic deformation and precipitation to enhance mechanical strength and electrical conductivity of Cu–0.65Cr–0.08Zr alloy / T. G. Sousa et al. // *Journal of Materials Research and Technology*. — 2020. — Vol. 9, No. 3. — P. 5953–5961. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.03.124>.
355. Purçek G. Processing–microstructure–property relationship in powder-metallurgy hot-extruded Cu–Cr–Zr alloy for high-strength & high-conductivity applications / G. Purçek et al. // *Materials Science & Engineering A*. — 2016. — Vol. 649. — P. 114–125. - <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.111>
356. Purcek G. Microstructural, mechanical and tribological properties of ultrafine-grained Cu–Cr–Zr alloy processed by high pressure torsion / G. Purcek et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2020. — Vol. 816. — Article 152675. - <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152675>

357. Huang A. H. Optimizing the strength, ductility and electrical conductivity of a Cu–Cr–Zr alloy by rotary swaging and ageing treatment / A. H. Huang et al. // *Materials Science & Engineering A*. — 2019. — Vol. 746. — P. 211–216. - <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.01.002>
358. Meng A. Optimization of strength, ductility and electrical conductivity of a Cu–Cr–Zr alloy by cold rolling and aging treatment / A. Meng et al. // *Vacuum*. — 2019. — Vol. 167. — P. 329–335. - <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.06.027>
359. Galuza A. A. Interferometric complex for study of radiation effects on a state of metal surfaces / A.A. Galuza et al. // *Metallofizika – Novyeishie Tekhnologii*. — 2009. — Vol. 31, No. 6. — P. 791–804.
360. Galuza A. A. A system for the automation of a cryogenic spectral ellipsometer / A. A. Galuza et al. // *Instrumentation and Experimental Techniques*. — 2003. — Vol. 46, No. 4. — P. 477–479.
361. Belyaeva A. I., Galuza A. A., Kolenov I. V., Savchenko A. A. / A. I. Belyaeva, A. A. Galuza, I. V. Kolenov, A. A. Savchenko // *Problems of Atomic Science and Technology. Series «Physics of Radiation Effect and Radiation Materials Science»*. — 2014. — Vol. 2. — P. 174–179.
362. Belyaeva A. I. Multipurpose optical setup for studying radiation-induced transformations of metals and alloys surface / A. I. Belyaeva et al. // *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Physics of Radiation Effect and Radiation Materials Science*. — 2014. — Vol. 2. — P. 174–179.
363. Galuza, A. A. Developments in THz-Range Ellipsometry: Quasi-Optical Ellipsometer / A.A. Galuza; V.K. Kiseliov; I.V. Kolenov; A.I. Belyaeva; Y.M. Kuleshov // *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* 2016. Vol. 6, No. 2. P. 183–190.
364. Дзюбенко, М.И. Лазер на эрбиевом стекле с диодной накачкой / М.И. Дзюбенко, В.П. Пелипенко, И.В. Коленов, Н.Ф. Дахов // *Радиотехника*. 2019. No. 199. С. 104–109.

365. Dzubenko, M.I. Pulse power supply unit with microcontroller control for a laser diode array pumped erbium-ytterbium laser / M.I. Dzubenko, I.V. Kolenov, V.P. Pelipenko, N.F. Dakhov, A.A. Galuza // Telecommunications and Radio Engineering. 2020. Vol. 79, No. 10. P. 891–902. DOI: 10.1615/TelecomRadEng.v79.i10.60.
366. Dzyubenko, M.I. Transmission of Terahertz Radiation Through One-Dimensional Wire Gratings at Different Angles of Incidence / M.I. Dzyubenko, S.A. Masalov, Yu.E. Kamenev, I.V. Kolenov, V.P. Pelipenko, V.P. Radionov, N.F. Dahov // Radio Phys. Radio Astron. 2020. Vol. 25, No. 3. P. 240–246. DOI: 10.15407/rpra25.03.240.
367. Дзюбенко, М.І. Імпульсне джерело живлення твердотільних лазерів з діодним накачуванням / М.І. Дзюбенко, І.В. Колєнов, В.П. Пелипенко, М.Ф. Дахов // Радіотехніка. 2020. №. 201. С. 186–193. DOI: 10.30837/rt.2020.2.201.18.
368. Belyaeva, A. Developments in Terahertz Ellipsometry: Portable Spectroscopic Quasi-Optical Ellipsometer-Reflectometer and Its Applications / A. Belyaeva, A. Galuza, I. Kolenov, S. Mizrakhy // J. Infrared Millim. Terahertz Waves. 2021. Vol. 42, No. 2. P. 130–153.
369. Dzyubenko, M.I. Employment of gradient metal-film output mirrors in terahertz discharge lasers / M.I. Dzyubenko, S.O. Masalov, Y.E. Kamenev, I.V. Kolenov, V.P. Radionov, N.F. Dakhov, A.I. Puzak, O.I. Dmitruk // Radiofiz. elektron. 2021. Vol. 26, No. 4. P. 28–33. DOI: 10.15407/rej2021.04.028.
370. Belyaeva, A. I. Applications of THz-range ellipsometry for functional materials diagnostics / A. I. Belyaeva, I. V. Kolenov, Ye. M. Kuleshov // Fundamental & Applied Problems of Terahertz Devices & Technologies: 4th Russia-Japan-USA Symp., Chernogolovka, Russia, 2015. P. 135.
371. Galuza, A. Spectral quasi-optical terahertz ellipsometer / A. Galuza, A. Belyaeva, I. Kolenov, S. Mizrakhy // Proc. IEEE First Ukraine Conf. Electrical and Computer Eng., Kyiv, 2017. P. 118–122.
372. Дзюбенко, М.І. Імпульсне джерело живлення лазерних світлодіодних лінійок для накачування ербієвого лазера / М.І. Дзюбенко, І.В. Колєнов, В.П.

Пилипенко, М.Ф. Дахов // XV міжнародна наукова конференція Харківського національного університету Повітряних сил імені Івана Кожедуба «Новітні технології для захисту повітряного простору», Харків, Україна, 10-11 квітня, 2019.

373. Дзюбенко, М.І. Ербієвий лазер з діодною накачкою і модульованою добротністю / М.І. Дзюбенко, І.В. Коленов, В.П. Пилипенко, М.Ф. Дахов // XV міжнародна наукова конференція Харківського національного університету Повітряних сил імені Івана Кожедуба «Новітні технології для захисту повітряного простору», Харків, Україна, 10-11 квітня, 2019. – С.503.

374.. Дзюбенко, М.І. Безпечний для зору лазерний далекомір / М.І. Дзюбенко, І.В. Коленов, В.П. Пилипенко, М.Ф. Дахов. // «Створення та модернізація озброєння і військової техніки в сучасних умовах» Збірник XIX науково-технічної конференції, м.Ченігів, Україна, 5-6 вересня 2019. – С.83.

375. Dzyubenko, M. Properties of One-Dimensional Metal Gratings at Inclined Incidence of Terahertz Radiation / M. Dzyubenko, V. Radionov, S. Masalov, Yu. Kamenev, I. Kolenov, V. Pelipenko, N. Dakhov // Proc. IEEE 10th Int. Kharkiv Symp. Phys. Eng. Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves (MSMW), Kharkiv, 2020. P. 893–896. DOI: 10.1109/UkrMW49653.2020.9252644.

376. Kolenov, I. Influence of Contamination with Silicone Release Agent on the Ellipsometric Parameters of CFRP Surface in the Sub-THz Range / I. Kolenov, A. Galuza, A. Belyaeva, S. Mizrakhy, P. Nesterov, A. Savchenko // 2021 IEEE 3rd Ukraine Conf. on Electrical and Computer Engineering (UKRCON). 2021. P. 56–59. DOI: 10.1109/UKRCON53503.2021.9575665.

377. Goldsmith P. F. Quasioptical Systems: Gaussian Beam Quasioptical Propagation and Applications / P. F. Goldsmith. — New York : Wiley-IEEE Press, 1998. — 676 p.

378. Belyaeva, A.I. Quasioptical scale modeling of the influence of metal surface localized defects based on the optical ellipsometry data / A.I. Belyaeva, A.A. Galuza,

- V.K. Kiseliiov, A.A. Savchenko, E.M. Kuleshov, S.Yu. Serebiansky // Telecommunications and Radio Engineering. 2015. No. 74 (2). P. 171–181.
379. Haluza, O. Scale Modeling of the Influence of Multiple Localized Defects of Metal Surface on Optical Ellipsometry Results / O. Haluza, I. Kolenov, I. Gruzdo // East European J. Phys. 2024. No. 4. P. 334–340. DOI: 10.26565/2312-4334-2024-4-38.
380. Belyaeva, A. I. THz modeling of influence of parallelepiped surface defects on optical ellipsometry measurements / A. I. Belyaeva, I. V. Kolenov // Proc. 9th Int. Kharkov Symp. Phys. Eng. Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves, Kharkov, Ukraine, 2016. P. 1–4.
381. Galuza, A. Influence of parallelepiped surface defects on terahertz and optical ellipsometry measurements / A. Galuza, A. Belyaeva, I. Kolenov // Proc. IEEE First Ukraine Conf. Electrical and Computer Eng., Kyiv, 2017. P. 67–70.
382. Belyaeva, A. I. Influence of Pit-Type Localized Defects on the Optical Ellipsometry and Reflectometry Data: Quasi-optical Scale Modeling / A.I. Belyaeva, A.A. Galuza, I.V. Kolenov, A.A. Savchenko // 2019 IEEE 2nd Ukraine Conf. Electrical and Computer Engineering, Lviv, Ukraine. 2019. P. 56–60.
383. Galuza, A. Influence of the parallelepiped form localized defects on ellipsometry data: scale modeling / A. Galuza, I. Kolenov, A. Savchenko // Multiscale Phenomena in Condensed Matter: Online conference for young researchers, Kraków, 5–7 July 2021.
384. Vinnikov, D. Plasma Electrolytic Oxidation of Al: Structure and Properties of Coatings / D. Vinnikov, V. Yuferov, I. Kolenov, S. Mizrakhy, I. Vysekantsev, I. Buriak // 2021 IEEE 3rd Ukraine Conf. Electrical and Computer Eng. (UKRCON). 2021. P. 478–481. DOI: 10.1109/UKRCON53503.2021.9575341.
385. Galuza, A.A. Non-destructive testing of MAO alumina coatings using sub-Thz ellipsometry / A.A. Galuza, I.V. Kolenov, D.V. Vinnikov, S.V. Mizrakhy // XIX Int. Sci. Conf. Electronics and Applied Physics (APHYS), Kyiv, Ukraine, 2023.

386. Galuza, A. Investigation of micro-arc oxidation coatings using sub-THz ellipsometry / A. Galuza, I. Kolenov, D. Vinnikov, S. Mizrakhy, A. Savchenko // *Materials Characterization*. 2022. Vol. 189. 111930.
387. Vinnikov D. The microplasma aluminum and titanium oxidation in condensed environments / D. Vinnikov et al. // *Problems of Atomic Science and Technology*. — 2020. — No. 1(125). — P. 178–184. - <https://doi.org/10.46813/2020-125-178>
388. Simchen F. Introduction to plasma electrolytic oxidation – an overview of the process and applications / F. Simchen et al. // *Coatings*. — 2020. — Vol. 10(7). — 628. - <https://doi.org/10.3390/coatings10070628>
389. Yuting D. The research progress on microarc oxidation of aluminum alloy / D. Yuting et al. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. — 2020. — Vol. 729(1). — 012055. - <https://doi.org/10.1088/1757-899X/729/1/012055>
390. Newman J., Thomas-Alyea K. E. *Electrochemical Systems* / J. Newman, K. E. Thomas-Alyea. — Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. - 647 p.
391. Donets S. Ye. Surface modification of the titanium alloy VT22 by high-current pulsed electron beam / S. Ye. Donets et al. // *Problems of Atomic Science and Technology*. — 2022. — No. 4. — P. 61–65.
392. Haluza, O. Determination of Porosity and Moisture Content of Granular Activated Carbon Using Sub-Thz Ellipsometry / O. Haluza, I. Kolenov, V. Sokolenko, V. Lytvynenko, I. Gruzdo // *J. Infrared Milli Terahz Waves*. 2025. Vol. 46, No. 10. DOI: 10.1007/s10762-024-01029-1.
393. Azarenkov, M. Thermographic method of activated carbon packing quality diagnostics in NPP air filters / Azarenkov, M., Lytvynenko, V., Kolenov, I., Haluza, O., Chupikov, A., Sokolenko, V., Roskoshna, O., Kanishcheva, M., Shatov, V. // *East European J. Phys.* 2024. Vol. 2024 (1). P. 398–404.
394. Wilmink G. J. Development of a compact terahertz time-domain spectrometer for the measurement of the optical properties of biological tissues / G. J. Wilmink et al. //

Journal of Biomedical Optics. — 2011. — Vol. 16(4). — 047006. -
<https://doi.org/10.1117/1.3570648>