

## СПОСОБЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИНДИКАТОРНОГО СЛОЯ МИШЕНИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ НЕУСТОЙЧИВОСТЕЙ В ЛАЗЕРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ

*Пешикичева Людмила Евгеньевна (dep5@vniitf.ru), Носуленко Дмитрий Сергеевич, Вихляев Денис Александрович, Смирнов Юрий Юрьевич, Башкин Данил Игоревич*

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е. И. Забабахина»,  
г. Снежинск Челябинской обл.

Галогенсодержащие полимерные пленки могут быть использованы в лазерных экспериментах для диагностики неустойчивости границы раздела двух разноплотных материалов мишени. В работе предложены два способа легирования полистирола йодом: насыщение пленки в процессе сублимации йода и изготовление пленки из раствора, содержащего галоген. Толщину мишени определяли прямым методом с помощью микрометра, поверхность исследовали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). По величине ослабления рентгеновского излучения в пленке толщиной 70 мкм, изготовленной вторым способом, было установлено, что содержание йода составляет  $0,21 \pm 0,02$  мг/см<sup>2</sup> ( $0,14 \pm 0,02$  % ат.). Такая добавка галогена уменьшает коэффициент пропускания пленки с 0,9 до 0,75 (для квантов с энергией 5 кэВ). Таким образом, создается контраст галогенированного и нелегированного полимера, что может быть эффективным в лазерных экспериментах изучения гидродинамических неустойчивостей.

**Ключевые слова:** полистирол, йод, неустойчивость, рентгеновское зондирование.

## METHODS TO PRODUCE THE TARGET INDICATOR LAYER FOR STUDYING HYDRODYNAMIC INSTABILITIES IN LASER EXPERIMENTS

*Peshkicheva Lyudmila Evgenyevna (dep5@vniitf.ru), Nosulenko Dmitriy Sergeyeovich, Vikhlyayev Denis Aleksandrovich, Smirnov Yuriy Yuryevich, Bashkin Danil Igorevich*

FSUE «RFNC-VNIITF named after academ. E. I. Zababakhin»,  
Snezhinsk Chelyabinsk region

Halogenated polymer films can be used in laser experiments to diagnose instability of the interface between two different in density layers of the target. This paper describes two methods to dope polystyrene with iodine: film saturation in the process of iodine sublimation and production of a film from a solution containing halogen. The thickness of the indicator layer of the target was determined by a direct method using a micrometer. The surface was analyzed using AFM and XPS. The quantity of iodine in the polymer was determined to be  $0,21 \pm 0,02$  mg / cm<sup>2</sup> ( $0,14 \pm 0,02$  at %); it was found from attenuation of X-ray radiation in the 70 μm-thick film manufactured using the second methods. This addition of halogen reduces the transmittance of the film from 0,9 to 0,75 (for quantum energy of 5 keV). Thus, a contrast is created between halogenated and undoped polymers, and that can be effective in laser experiments to study hydrodynamic instabilities.

**Keywords:** polystyrene, iodine, instability, X-ray sounding.

### Введение

Изучение закономерностей развития гидродинамических неустойчивостей является фундаментальной задачей физики высоких плотностей энергии. Исследования в этой области проводятся, в том

числе и на мощных лазерных установках. Особенно сильно экспериментов на лазерных установках является возможность исследования материалов с твердотельной плотностью, разогретых до температур в несколько эВ. Для визуализации процесса развития гидродинамических неустойчивостей используется

метод рентгеновского зондирования [1–3]. Один из способов повышения контраста изображений границы раздела материалов заключается в легировании части мишени элементом, с более высоким атомным номером. В качестве тяжелой добавки используют медь, германий, бром, йод [4]. В экспериментах с плоской геометрией мишеней используются галогенсодержащие полимерные пленки [5, 6]. Целью исследовательской работы является изготовление мишени, состоящей из полистирола, легированного йодом (С, Н, I).

### Способы изготовления галогенированного полистирола

Из известных реакций йодирования ароматических соединений в работах описаны методы прямого йодирования макромолекул в присутствии йодноватистой и йодной кислот [7, 8], пятиоксидиода [9], фенилиодозотрифторацетата (ФИТФА) [10], а также непрямого йодирования полимеров в присутствии трифторацетата таллия или ртути [11]. Помимо химического превращения, введение йода в полистирол может быть осуществлено физико-химическим модифицированием полимера [10]. Легирование полимера йодом основано на следующих свойствах галогена:

1) способность йода возгоняться при относительно низкой температуре ( $T_{\text{возг}} < T_{\text{пл}}$ ,  $T_{\text{пл}}(I_2) = 113,5^\circ$ );

2) хорошая адсорбция йода в молекулах, содержащих алкильные группы (состава  $-CH-$ );

3) растворимость молекулярного йода в органических растворителях.

Можно выделить два способа ввода йода в полистирол: насыщение пленки в процессе сублимации галогена (1-й способ) и изготовление пленки из раствора, содержащего йод (2-й способ).

### Насыщение пленки в процессе сублимации йода

Полистирол обладает хорошей растворимостью, как в полярных (ацетон), так и в неполярных (толуол, бензол) растворителях. Приготовление раствора полимера имеет определенную специфику. Во-первых, такие растворы обладают большой вязкостью. Во-вторых, так как размеры и молекулярные массы смешиваемых компонентов различаются на порядки, компоненты имеют разную подвижность молекул. Из этого следует, что стадии растворения предшествует стадия набухания, которая может привести как к полному растворению полимера, так и к созданию гелеобразного раствора [11]. Характеристика раствора полистирола представлена в табл. 1.

Полистирольные пленки изготавливают методом центрифугирования (метод 1), который заключается в статическом нанесении раствора полимера на подложку с последующим испарением растворителя под действием центробежных сил. В работе были апробированы различные типы растворителей: ацетон, толуол, трихлорметан. Из-за высокой летучести ацетона, полистирольные пленки получались с дефектами. В трихлорметане полимер находится в гелеобразном состоянии. Пленки, изготовленные из толуольного раствора, получались однородными.

Таблица 1

Растворимость полимера в органических растворителях [13, 14, 15]

Характеристика растворения полистирола	Неограниченное набухание (получение раствора)	Ограниченное набухание (получение геля)	Нерастворим
Растворитель	Ацетон, сероуглерод, толуол, четыреххлористый углерод	Трихлорметан, бензол	Глицерин, этиловый спирт



Рис. 1. Схематическое изображение эксперимента

Экспериментально определено, для изготовления пленок толщиной более 50 мкм, следует использовать 6 % раствор полимера в толуоле. Скорость вращения центрифуги составляла 2000–3000 об/мин. Снятие полученной пленки осуществляли в деионизованной воде. Перед насыщением йодом пленку сушили на воздухе. Толщину полученных пленок определяли прямым методом с помощью микрометра. В результате были приготовлены пленки толщиной 50–230 мкм.

При обычных условиях молекулярный йод представляет собой металлический порошок, который при нагревании, минуя жидкую фазу, образует фиолетовые пары, т. е. возгоняется (или сублимируется). На рис. 1 представлено схематическое изображение эксперимента.

Загрузка йода в йодную камеру составляла 1–2 г. В йодной камере пленки полистирола были расположены над кристаллическим йодом. При температуре ниже температуры плавления происходила сублимация йода и часть галогена задерживалась в структуре полимера. Насыщение в йодной камере проводили в течение 40 минут. В зависимости от содержания йода полистирольная пленка приобретает цвет от бледно до ярко розового.

### Изготовление пленки из раствора, содержащего галоген

Второй способ заключается в изготовлении пленки из раствора, содержащего галоген и полимер, с использованием методов тонкопленочной технологии. Способ основан на растворимости компонентов в одинаковых растворителях. В табл. 2 представлена растворимость йода в органических растворителях.

При растворении йода в бескислородных органических растворителях образуются фиолетовые растворы; с кислородсодержащими растворителями йод дает растворы, имеющие бурую окраску. В фиолетовых растворах йод находится в виде молекул I<sub>2</sub>,

в бурых – в виде неустойчивых соединений со слабыми донорно-акцепторными связями [12]. Растворителем для йода и полистирола был выбран трихлорметан. Пленки изготавливали методом полива (метод 2). Метод 2 заключается в нанесении раствора полимера на твердую поверхность и испарение из раствора основной массы растворителей. Изменяя концентрацию раствора, можно получить пленки, разной толщины. Снятие пленок с подложки осуществляли в деионизованной воде. В результате были изготовлены пленки толщиной 75–250 мкм.

### Контроль параметров легированной йодом полистирольной пленки

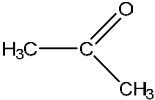
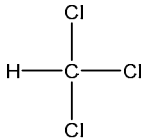
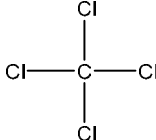
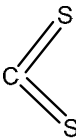
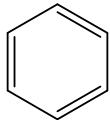
Морфологию и микрорельеф поверхности пленок исходного полистирола, а также пленок, легированных йодом, изучали на АСМ в полуконтактном режиме. Топография поверхности полистирольной пленки представлена на рис. 2. Из рис. 2, а видно, что более гладкие пленки получают методом центрифугирования.

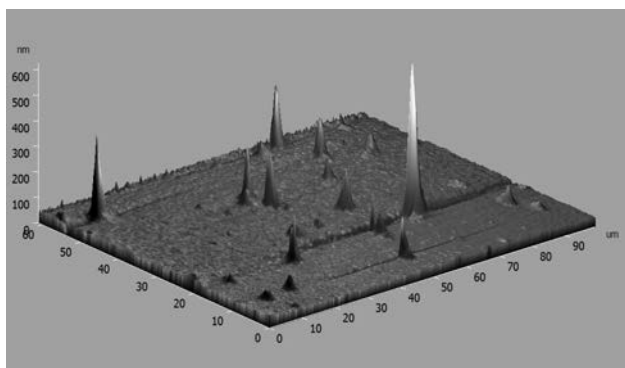
Как видно из рис. 3 легирование влияет на топографию поверхности полимера. Шероховатость пленки увеличивается в 4 раза. Для определения природы пиков требуются дополнительные исследования.

Элементный состав пленок был определен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [16]. Исследование проводили с использованием магниевого анода Mg(Kα), при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе эмиссии – 10 мА, давление остаточных газов было равно (0,9–1,1)·10<sup>-5</sup> Па. Спектры, позволяющие определить все присутствующие в образцах элементы, были получены в диапазоне энергий связи от 0 до 1000 эВ. Для пленки, полученной из раствора полимера и галогена (метод 2), измерения проводили на 13 день. На ФЭС-спектрах, полученных экспериментально, регистрируется пик, принадлежащий кремнию (рис. 4). Согласно ГОСТ 20015-88 массовая доля не-

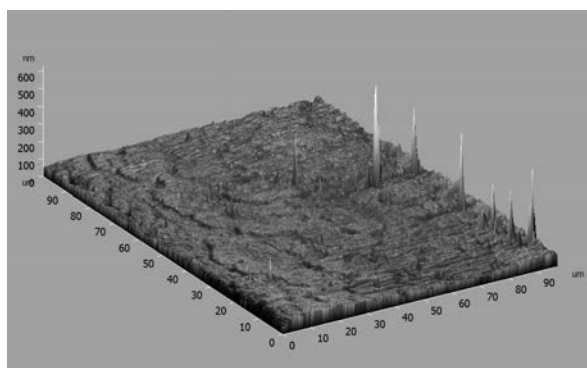
Таблица 2

Растворимость полимера в органических растворителях [13, 14, 15]

Растворитель	Ацетон	Трихлорметан	Четыреххлористый углерод	Сероуглерод	Бензол
Структурная формула					
Растворимость йода, г/100 г (температура растворения)	2,36 (0 °С)	1,24 (0 °С) 2,63 (20 °С) 3,092 (24 °С)	2,9 (25°С)	20,4 (25°С)	16,4 (25°С)

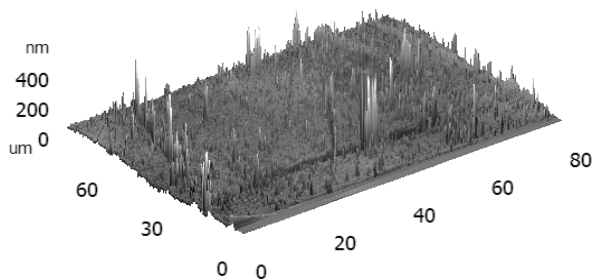


а

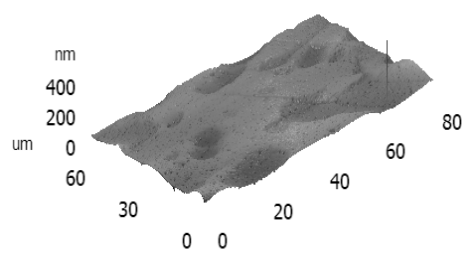


б

Рис. 2. Топография поверхности полистирольной пленки: а – трехмерное изображение рельефа поверхности полистирольной пленки, полученной методом центрифугирования, б – трехмерное изображение рельефа поверхности полистирольной пленки, полученной методом полива



а



б

Рис. 3. Трехмерное изображение рельефа поверхности пленок полистирола, содержащих йод: а – пленка, насыщенная в процессе сублимации йода (метод 1); б – пленка, полученная из раствора полимера и галогена (метод 2)

летучего остатка в трихлорметане составляет до 0,001 % [17]. Т. е. обнаруженные кремневые соединения могут являться примесями растворителя. На ФЭС-спектрах не регистрировался йод (стрелка на рис. 4), что свидетельствует о том, что со временем йод улетучивается, т. е. на поверхности его нет.

Было принято решение протравить часть пленки. Травление проводили в течение 5 секунд. Параметры травления отражены в табл. 3.

Таблица 3

Режимы травления

Параметр	Значение
Ускоряющее напряжение	500 В
Ток эмиссии	8,6 мА
Давление остаточных газов	$(0,9-1,1) \cdot 10^{-5}$ Па

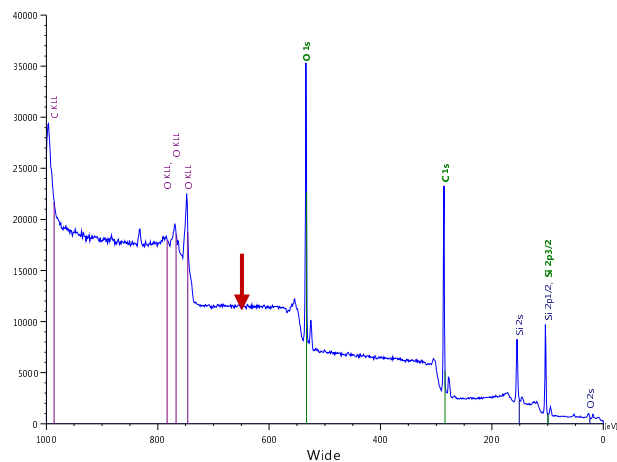


Рис. 4. ФЭС-спектры поверхности пленки, полученной из раствора полимера и галогена (метод 2)

На снятых после травления пленках регистрируется йодная линия (рис. 5).

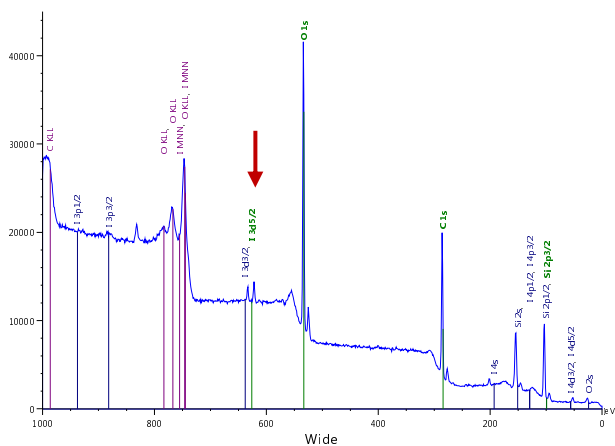


Рис. 5. ФЭС-снимки поверхности пленки, полученной из раствора полимера и галогена (способ 2) после травления

На ФЭС-спектрах, полученных пленки, насыщенной в процессе сублимации йода (способ 1), регистрируются пики, принадлежащие углероду, йоду, и кислороду (рис. 6, а).

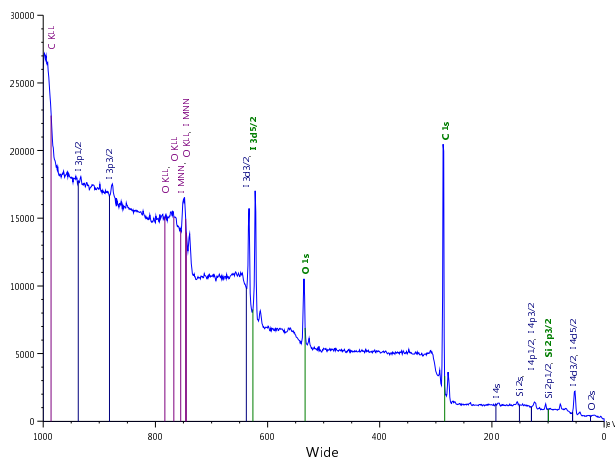


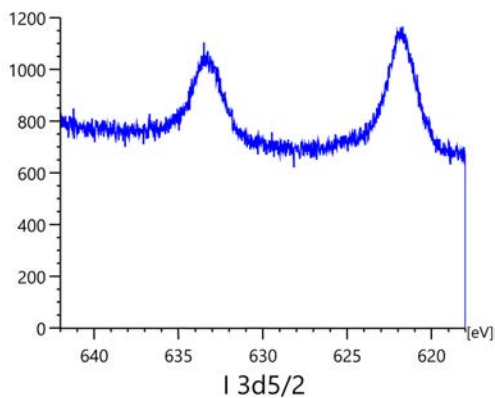
Рис. 6. ФЭС-спектры поверхности пленки, изготовленной насыщением пленки в процессе сублимации йода (способ 1)

Наличие кислорода может быть связано с окислением поверхности полимера, так как йод является сильным окислителем или абсорбцией молекул кислорода из воздуха.

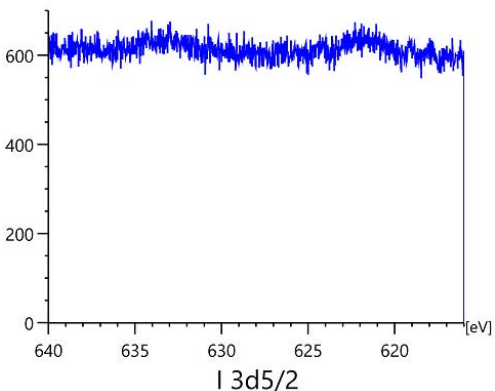
Для пленок дополнительно были сняты ФЭС-спектры отдельных элементов (C, I, O).

На рис. 7, б видно, что уже 7-ми-дневная пленка имеет более низкую интенсивность пика, принадлежащего йоду, в сравнении с 1-дневной пленкой, рис. 7, а. Это свидетельствует о десорбции йода, т. е. его улетучиванию.

Содержание йода в мишенях определялось по степени ослабления рентгеновского излучения в них. Схема измерений показана на рис. 8.



а



б

Рис. 7. ФЭС-спектры йода, содержащегося в пленке, изготовленной насыщением пленки в процессе сублимации йода (способ 1): а – через 1 день после изготовления, б – на 7-ой день после изготовления

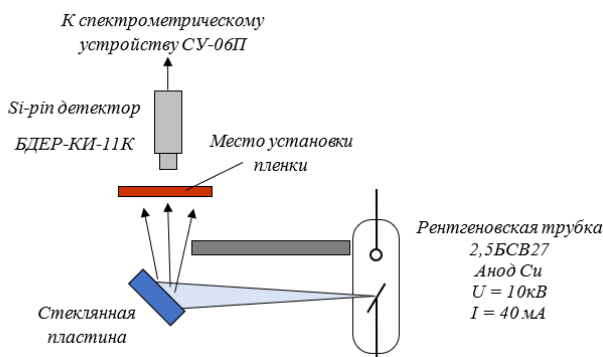


Рис. 8. Схема измерения содержания йода в мишенях

Источником излучения служила рентгеновская трубка 2,5БСВ27 с медным анодом. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 10 кВ и анодном токе 40 мА. В качестве детектора излучения использовался рентгеновский спектрометр, состоящий из кремниевого рpи-детектора БДЕР-КИ-11К и спектрометрического устройства СУ-06П. Параметры детектора приведены в табл. 4.

Параметры БДЕР-КИ-11К

Параметр	Значение
Диапазон регистрируемых энергий	2 ÷ 60 кэВ
Площадь чувствительной поверхности	12 мм <sup>2</sup>
Толщина чувствительного слоя	300 мкм
Энергетическое разрешение ( $E = 5,9$ кэВ)	300 эВ
Энергетическое разрешение ( $E = 59,6$ кэВ)	500 эВ
Толщина входного берилливого окна	25 мкм

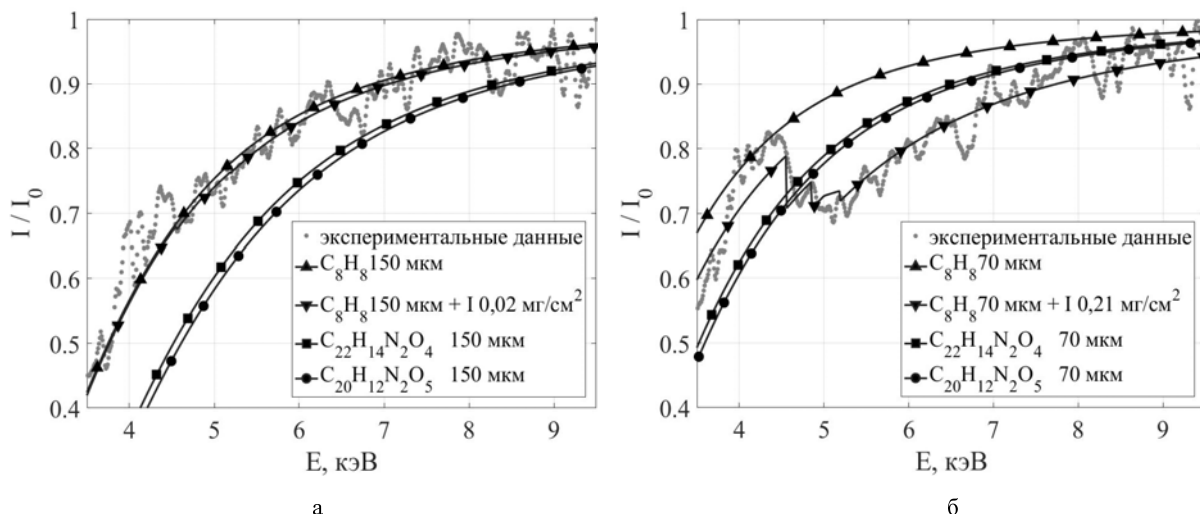


Рис. 9. Отношение спектров излучения, зарегистрированных с пленкой и без неё и рассчитанные коэффициенты пропускания пленок из чистого полистирола и полистирола с добавкой йода: а – пленка, изготовленная насыщением пленки в процессе сублимации йода (способ 1); б – пленка, легированная йодом путем растворения галогена и полимера в одном растворителе (способ 2)

Для снижения загрузки детектора до оптимального значения ( $\sim 10^3$  с<sup>-1</sup>) устанавливалась стеклянная пластина, которая рассеивала часть рентгеновского излучения в направлении БДЕР-КИ-11К. Набор спектра рассеянного излучения производился в течение 20 минут. После этого перед входным окном детектора закреплялась исследуемая пленка и измерение повторялось. Исследовали пленки, насыщенные в процессе сублимации – способ 1 (через 2 дня после изготовления) и пленки, полученные из раствора полимера и галогена – способ 2 (через 13 дней после изготовления). На рис. 9 приведены отношения спектров, зарегистрированных детектором, и построены расчетные зависимости коэффициента пропускания от энергии квантов для пленок из чистого полистирола и полистирола с добавкой йода.

С использованием экспериментальных данных (коэффициентов поглощения рентгеновского излучения) массовая толщина йода определялась в области энергий 5–9 кэВ [18]. При энергиях  $\sim 4$  кэВ отношение спектров имеет более высокое значение, чем рассчитанный коэффициент пропускания. Это связано с тем, что в спектре излучения, прошедшего через пленку, присутствуют яркие линии флуоресцентного излучения йода с энергиями 3,9 и 4,2 кэВ [19]. В пленке, полученной 1-м способом, рис. 9, а, содержание йода составляет  $0,020 \pm 0,018$  мг/см<sup>2</sup>

( $0,007 \pm 0,006$  % ат.). В пленке, полученной 2-м способом, рис. 9, б –  $0,21 \pm 0,02$  мг/см<sup>2</sup> ( $0,14 \pm 0,02$  % ат.).

Несмотря на то, что йод присутствует в обеих пленках, в паре «полистирол-йодированный полистирол» влияние на коэффициент пропускания заметно только в случае пленки, полученной из раствора галогена и полимера (метод 2). Из рис. 9, б видно, что при энергиях квантов  $\sim 5$  кэВ добавка йода уменьшает коэффициент пропускания пленки из полистирола толщиной 70 мкм с 0,9 до 0,75. Такая добавка может позволить изготавливать индикаторные пленки для рентгеновской диагностики.

Галогенированный и нелегированный полистирол имеют разные плотности, а в случае проведения лазерных экспериментов изучения гидродинамических неустойчивостей, плотности индикаторного слоя и аблятора должны быть согласованы, т.е. практически идентичны.

В литературе в качестве твердотельной мишени описаны такие материалы как полиамид-имидные, полиамидные пластики и другие. На рис. 9 дополнительно построены теоретические зависимости коэффициентов пропускания полиимидных пластиков состава  $C_{22}H_{14}N_2O_4$  и  $C_{20}H_{12}N_2O_5$ . Как видно из рис. 9, минимальная добавка йода ( $0,007 \pm 0,006$  % ат.) уже формирует контраст в паре «полиимид-галогенизированный полистирол». Таким образом,

показана возможность использования индикаторного слоя, изготовленного физическим способом в лазерных экспериментах изучения гидродинамических неустойчивостей.

### Заключение

В результате работы были апробированы 2 физико-химических метода модифицирования поверхности полистирола: насыщение пленки йодом в процессе сублимации галогена – способ 1 и изготовление пленки из раствора, содержащего полимер и йод – способ 2. Методом АСМ зарегистрировано изменение структуры полимерной пленки после легирования. Методом РФЭС определено, что с поверхности пленки йод улетучивается за 7 дней. В пленке, полученной 1-м способом, содержание йода составляет  $0,007 \pm 0,006$  %ат. В пленке, полученной 2-м способом, –  $0,14 \pm 0,02$  %ат. Несмотря на то, что йод присутствует в обеих пленках, его влияние на коэффициент пропускания полистирола заметно только в случае пленки, полученной из раствора полимера и галогена (метод 2). Добавка йода в количестве более  $0,21 \pm 0,02$  мг/см<sup>2</sup> ( $0,14 \pm 0,02$  % ат.) может позволить изготавливать индикаторные пленки для рентгеновской диагностики. С пластиками полиимидной группы контрастирование создается и с минимальным количеством йода  $0,020 \pm 0,018$  мг/см<sup>2</sup> ( $0,007 \pm 0,006$  % ат.). В результате проделанной работы, показана возможность использования индикаторного слоя, изготовленного различными физическими способами, в лазерных экспериментах изучения гидродинамических неустойчивостей.

Можно выделить следующие направления дальнейшего исследования:

- 1) изучить распределение йода по глубине пленки;
- 2) исследовать механизм легирования полистирола и апробировать методы изготовления легированного полистирола, используя другие растворители;
- 3) более глубоко изучить процессы десорбции йода с поверхности полимера и определить срок жизни индикаторного слоя;
- 4) для исследования влияния начальных условий развития неустойчивостей, создать различный рельеф на поверхности мишени.

### Список литературы

1. Aglitskiy Y., Karasik M., Velikovich A. L., Serlin V. et al. Stability of a Shock-Decelerated Ablation Front // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 103. P. 085002 (4).
2. Knauer J. P., Betti R., Bradley D. K., Boehly T. R. et al. Single-mode, Rayleigh-Taylor growth-rate measurements on the OMEGA laser system // *Physics of Plasmas*. 2000. Vol. 7. N 1. P. 338–345.
3. Rigon G., Casner, B. Albertazzi A., Th. Michel Rayleigh-Taylor instability experiments on the LULI2000 laser in scaled conditions for young supernova remnants // *Physical Review E* 100. 2019. P. 011201 (6).

4. Dittrich T. R., Haan S. W., Marinak M. M., Hinkel D. E. Capsule Design for the National Ignition Facility. USA: Lawrence Livermore National Laboratory, 1998. (Preprint / UCRL-JC-130102).
5. Robey H. F. et al. The time scale for the transition to turbulence in a high Reynolds number, accelerated flow // *Physics of Plasmas*. 2003. Vol. 10. N 3. P. 614–622.
6. Raman K. S. et al. Three-dimensional modeling and analysis of a high energy density Kelvin-Helmholtz experiment // *Physics of Plasmas*. 2012. Vol. 19. N 9. P. 092112 (10).
7. Camps M., Jebri A. Halogenation du polystyrene-V. Regioselectivite de l'iodation du polystyrene par le melange I2-HIO3-H2SO4 // *European polymer journal*. 1994. Vol. 30. N 9. P. 1029–1035.
8. Goh S. H., Lee S. Y. Effect of iodination on the thermal properties of polystyrene // *Thermochimica Acta*. 1990. Vol. 161. N1. P. 119–123.
9. Shiraishi H. et al. Iodinated polystyrene: An ion-millable negative resist // *Polymer Engineering & Science*. 1980. Vol. 20. N16. P. 1054–1057.
10. Yudina N. D. et al. Aspects of direct iodination of polystyrene in presence of [bis-(trifluoroacetoxy) iodo] benzene // *Polymer Science USSR*. 1989. Vol. 31. N 6. P. 1318–132.
11. Bullen N. P., Hodge P., Thorpe F. G. Mercuriation and thallation of polystyrene: conversion of the products into polystyrenes containing iodobenzene, phenylboronic acid, and phenol residues // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. 1981. P. 1863–1867.
12. Mathai C. J., Saravanan I. S., Anantharaman M. R., Venkitachalam S. and all. Effect of iodine doping on the bandgap of plasma polymerized aniline thin films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002. N 35. P. 2206–2210.
13. Тагер А. А. Физико-химия полимеров 4-е изд., перераб. и доп. Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов. Под ред. А. А. Аскадского. М.: Научный мир, 2007. С. 573.
14. Неницеску К. Общая химия. М.: Мир, 1968. С. 816.
15. Рабинович В. А. Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. С. 356.
16. Гиттис С. С., Глаз А. И., Иванов А. В. Практикум по органической химии: Органический синтез. М.: Высшая школа, 1991. С. 268.
17. Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов: [веб-сайт]. – Электрон. дан. М.: 1996. URL: <https://docs.cntd.ru> (дата обращения 5.09.2021).
18. Запысов А. Л., Ганеев А. С., Израилев И. М., Савин Н. И., Сапрыкин В. Н. Коэффициенты ослабления рентгеновского излучения. Л: ЛНПО «Буревестник», 1975. С. 134.
19. Thompson A., Attwood D. et al. X-ray data booklet. Third edition. USA: Lawrence Berkeley National Laboratory University of California, 2009. P. 176.