

Номер 8

ISSN 1028-0960

Август 2024



ПОВЕРХНОСТЬ

*Рентгеновские, синхротронные
и нейтронные исследования*



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 8, 2024

Разработка линейного позиционно-чувствительного сцинтилляционного детектора нейтронов на основе $\text{ZnS}(\text{Ag}):^6\text{Li}$ и кремниевых фотоумножителей <i>Д. Н. Трунов, В. Н. Марин, Р. А. Садыков, Е. В. Алтынбаев, Т. И. Глушкова</i>	3
Первые нейтронные измерения на рефлектометрах ТНР и NERO-2 <i>М. В. Дьячков, В. А. Матвеев, В. Г. Сыромятников, В. В. Тарнавич, В. А. Ульянов</i>	11
Электроника для детекторов тепловых нейтронов на основе сцинтиллятора $\text{ZnS}(\text{Ag})/\text{LiF}$ <i>В. Н. Марин, Д. Н. Трунов, В. С. Литвин, Р. А. Садыков, Е. В. Алтынбаев</i>	20
Разработка векторного магнита на основе высокотемпературных сверхпроводников для работы с поляризованными нейтронами <i>А. В. Алтынов, А. П. Буздавин, В. И. Боднарчук, В. Д., Жакетов, А. В. Петренко, М. Д. Проявин, А. Н. Черников</i>	27
Многопроволочный позиционно-чувствительный детектор нейтронов с двумя слоями бора-10 <i>С. И. Поташев, А. А. Афонин, Ю. М. Бурмистров, А. И. Драчев, А. А. Каспаров, С. Х. Караевский, И. В. Мешков, В. Н. Пономарев, В. И. Разин</i>	36
Поворотная магнитная гравитационная ловушка для хранения ультрахолодных нейтронов <i>А. П. Серебров, А. К. Фомин, Г. Н. Ключников, А. О. Коптюхов, А. Н. Мурашкин</i>	42
Взаимосвязь локально неоднородных, упругих и магнитных полей в Mn-Zn ферритах <i>З. А. Самойленко, Н. Н. Иващенко, Е. И. Пушенко, М. Ю. Бадекин, В. Я. Сычева</i>	50
Анализ структуры фосфолипидной транспортной наносистемы методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей <i>В. А. Маслова, М. А. Киселев, П. В. Жучков, Ю. А. Терешкина, Е. Г. Тихонова</i>	61
Топологические особенности в агрегации фуллерена C_{60} в матрице изотактического полипропилена <i>Л. В. Ельникова, А. Н. Озерин, В. Г. Шевченко, П. М. Недорезова, О. М. Палазник, А. Т. Пономаренко, В. В. Ской, А. И. Ку克林</i>	69
Скирмионы и флуктуации спиновых спиралей в сильно коррелированных $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ с нецентросимметричной кубической структурой <i>А. А. Повзнер, А. Г. Волков, Т. А. Ноговицына</i>	78
Сравнительный анализ морфологии поверхности плотных мембранных фильтров составов $\text{Pd}_{95}\text{Pb}_5$ и $\text{Pd}_{93.5}\text{In}_{6.0}\text{Ru}_{0.5}$ <i>О. В. Акимова, Т. П. Каминская, С. В. Горбунов</i>	85
Атомное и электронное строение кремнийорганических полимеров производных ацетилена: рентгеноспектральное и теоретическое исследование <i>М. М. Татевосян, В. Г. Власенко, А. А. Ширяева, Т. Н. Жукова</i>	94
Кинетика гидролиза борогидрида натрия в сравнении с амминбораном с использованием кобальтовых катализаторов <i>Н. Я. Дьянкова, Н. В. Лапин, В. В. Гринько, В. С. Бежок, А. Ф. Вяткин</i>	102
Влияние импульсных пучково-плазменных воздействий в установке плазменный фокус на псевдосплав вольфрам—медь <i>И. В. Боровицкая, А. С. Дёмин, Н. А. Епифанов, С. В. Латышев, С. А. Масляев, Е. В. Морозов, В. Н. Пименов, И. П. Сасиновская, Г. Г. Бондаренко, А. И. Гайдар</i>	112
Влияние фосфорсодержащей диспергирующей добавки на микроструктуру и оптические свойства сцинтилляционной керамики $(\text{Gd}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ со структурой граната <i>П. В. Картюк, Л. В. Ермакова, В. В. Дубов, Д. Е. Лелекова, Р. Р. Сайфутяров, П. А. Жданов, М. С. Малозовская, И. Ю. Комендо, П. С. Соколов, А. Г. Бондарев, М. В. Коржик</i>	123

Contents

No. 8, 2024

Development of a Linear Position-Sensitive Scintillation Neutron Detector Based on ZnS(AG): ⁶ Li and Silicon Photomultipliers <i>D. N. Trunov, V. N. Marin, R. A. Sadykov, E. V. Altyimbaev, T. I. Glushkova</i>	3
First Measurements at Neutron Reflectometers TNR and NERO-2 <i>M. V. Dyachkov, V. A. Matveev, V. G. Syromyatnikov, V. V. Tarnavich, V. A. Ulyanov</i>	11
Read-Out System for Thermal Neutron Detectors Based on ZnS(Ag)/LiF Scintillator <i>V. N. Marin, D. N. Trunov, V. S. Litvin, R. A. Sadykov, E. V. Altyimbaev</i>	20
Development of a Vector Magnet Based on High Temperature Superconductors for Working with Polarized Neutrons <i>A. V. Altyinov, A. P. Buzdavin, V. I. Bodnarchuk, V. D. Zhaketov, A. V. Petrenko, M. D. Proyavin, A. N. Chernikov</i>	27
Multiwire Position-Sensitive Neutron Detector with Two Layers of Boron-10 <i>S. I. Potashev, A. A. Afonin, Yu. M. Burmistrov, A. I. Drachev, A. A. Kasparov, S. Kh. Karaevsky, I. V. Meshkov, V. N. Ponomarev, V. I. Razin</i>	36
Rotating Magnetic Gravitational Trap for Storing Ultracold Neutrons <i>A. P. Serebrov, A. K. Fomin, G. N. Klyushnikov, A. O. Koptukhov, A. N. Murashkin</i>	42
Relationship of Locally Inhomogeneous, Elastic and Magnetic Fields in Mn–Zn Ferrites <i>Z. A. Samoylenko, N. N. Ivakhnenko, E. I. Pushenko, M. Yu. Badekin, V. Ya. Sycheva</i>	50
Analysis of the Phospholipid Transport Nanosystem Structure using Small Angle X-Ray Scattering <i>V. A. Maslova, M. A. Kiselev, P. V. Zhuchkov, Yu. A. Tereshkina, E. G. Tikhonova</i>	61
Topological Defects in Aggregation of the C ₆₀ Fullerene in the Isotactic Polypropylene Matrix <i>L. V. Elnikova, A. N. Ozerin, V. G. Shevchenko, P. M. Nedorezova, O. M. Palaznik, A. T. Ponomarenko, V. V. Skoi, A. I. Kuklin</i>	69
Skyrmions and Fluctuations of Spin Spirals in Strongly Correlated Fe _{1-x} Co _x Si with Noncentrosymmetric Cubic Structure <i>A. A. Povzner, A. G. Volkov, T. A. Nogovitsyna</i>	78
Comparative Analysis of the Surface Morphology of Dense Membrane Filters Pd ₉₅ Pb ₅ and Pd _{93.5} In _{6.0} Ru _{0.5} <i>O. V. Akimova, T. P. Kaminskaya, S. V. Gorbunov</i>	85
Organosilicon Polymeric Acetylene Derivatives: X-Ray Spectral Study and Quantum-Chemical Calculations <i>M. M. Tatevosyan, V. G. Vlasenko, A. A. Shirayeva, T. N. Zhukova</i>	94
Kinetics of Sodium Borohydride Hydrolysis in Comparison with Ammonia Borane using Cobalt Catalysts <i>N. Ya. Dyankova, N. V. Lapin, V. V. Grinko, V. S. Bezhok, A. F. Vyatkin</i>	102
Influence of Pulsed Beam-Plasma Impact on a Tungsten–Copper Pseudoalloy in the Plasma Focus Device <i>I. V. Borovitskaya, A. S. Demin, N. A. Epifanov, S. V. Latyshev, S. A. Maslyayev, E. V. Morozov, V. N. Pimenov, I. P. Sasinovskaya, G. G. Bondarenko, A. I. Gaidar</i>	112
Effect of Phosphorus-Containing Dispersant on the Microstructure and Optical Properties of Scintillation Ceramic (Gd, Y) ₃ (Al, Ga) ₅ O ₁₂ :Ce with Garnet Structure <i>P. V. Karpyuk, L. V. Ermakova, V. V. Dubov, D. E. Lelekova, R. R. Saifutyarov, P. A. Zhdanov, M. S. Malozovskaya, I. Yu. Komendo, P. S. Sokolov, A. G. Bondarau, M. V. Korzhik</i>	123

УДК 538.915

РАЗРАБОТКА ЛИНЕЙНОГО ПОЗИЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО ДЕТЕКТОРА НЕЙТРОНОВ НА ОСНОВЕ $\text{ZnS}(\text{Ag})\text{:}^6\text{Li}$ И КРЕМНИЕВЫХ ФОТОУМНОЖИТЕЛЕЙ

© 2024 г. Д. Н. Трунов^а, В. Н. Марин^{а, б}, Р. А. Садыков^б, Е. В. Алтынбаев^а, Т. И. Глушкова^а

^аНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт” —
Петербургский институт ядерных исследований, Гатчина, 188300 Россия

^бИнститут ядерных исследований РАН, Троицк, 108840 Россия

*e-mail: dtrunov@inr.ru

Поступила в редакцию 16.11.2023 г.

После доработки 28.01.2024 г.

Принята к публикации 28.01.2024 г.

Разработан линейный позиционно-чувствительный детектор нейтронов на основе двух кремниевых фотоумножителей и органического световода. Определение координаты регистрации нейтрона на детекторе происходит из анализа амплитуды сигнала, получаемого с двух кремниевых фотоумножителей, расположенных в торцах световода. Приведены результаты измерений с использованием коллимированного источника ^{252}Cf и двух типов детекторов на основе кремниевых фотоумножителей фирмы SensL с диффузионным отражателем и фирмы Hamamatsu без диффузионного отражателя и с ним. Сигналы от кремниевых фотоумножителей записаны с помощью аналого-цифрового преобразователя. Анализ координаты попадания нейтрона проводили по амплитудной характеристике фотосигнала. Для детектора на основе кремниевых фотоумножителей фирмы SensL не выявлено явной зависимости амплитуды сигнала от координаты регистрации нейтрона, в отличие от детекторов фирмы Hamamatsu. Разрешение детектора, покрытого диффузионным отражателем, составило около 10 мм, без диффузионного отражателя — примерно 5 мм.

Ключевые слова: нейтроны, детекторы, кремниевый фотоумножитель, сцинтиллятор, гейгеровские лавинные фотодиоды, многослойный детектор, сцинтилляционный детектор, органический световод, спектросмещающие волокна, световод.

DOI: 10.31857/S1028096024080012, **EDN:** ELVOTL

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в России существует несколько нейтронных исследовательских центров “ИБР-2” (ОИЯИ, Дубна) [1], “ИР-8” (НИЦ “Курчатовский институт”, Москва) [2], “ИН-06” (ИЯИ РАН, Троицк) [3] и другие). В рамках развития современных исследовательских установок для исследования материалов в разработке находятся исследовательский реактор “ПИК” (Гатчина) [4], импульсный нейтронный источник нейтронов “Омега” (Протвино) [5] и Проект DARIA [6]. Детекторы нейтронов являются одними из основных частей нейтронных исследователь-

ских установок. В качестве детекторов обычно используют детекторы на основе гелий-3, детекторы с борным конвертором, сцинтилляционные и другие. Детекторы на основе гелий-3 обладают самой высокой эффективностью, но имеют высокую стоимость, связанную с ограниченной доступностью данного изотопа [7]. Детекторы с борным конвертором имеют низкую эффективность одного слоя (1–5% для нейтрона с длиной волны излучения 1.8 Å [8]), которая связана с максимальной возможной толщиной конвертора (1–3 мкм) [8]. Увеличение эффективности детектора возможно несколькими методами: увеличение количества слоев, наклоном пластинок относительно траек-

тории нейтрона, а также создания определенной морфологии поверхности конвертора [8].

Параллельно с этим во всем мире происходит активное развитие различных сцинтилляционных детекторов нейтронов [9, 10]. Принцип работы подобных детекторов основан на захвате нейтрона изотопами с высоким сечением захвата (${}^6\text{Li}$, ${}^{10}\text{B}$, Gd) и конвертации продуктов реакции в фотоны. Сцинтилляторы обладают простотой изготовления и высоким световыходом. Например, для состава соотношением ZnS(Ag) к ${}^6\text{LiF}$ 1:2 при толщине сцинтиллятора 0.45 мм [11] световыход составляет 1.6×10^5 фотонов на нейтрон [12], гамма-чувствительность 10^{-6} [13], эффективность регистрации нейтронов $\sim 42\%$ (для нейтронов 1.9 Å). Время вспышки от события захвата нейтрона составляет около 300 нс, что позволяет использовать данные детекторы для проведения экспериментов на времяпролетных источниках нейтронов. Для увеличения сбора фотонов и увеличения площади детектора сцинтиллятор крепят к световоду. Световод транспортирует фотоны до детектора фотонов, в качестве которого в основном используют фотоэлектронный умножитель (ФЭУ). В качестве световода применяют спектросмещающие волокна (Wave-Length Shifter Fiber, WLSF) либо органический прозрачный световод (ОПС). Спектросмещающие волокна обладают низкой эффективностью конверсии (переизлучения) [14], но у них достаточно низкое затухание фотонов в объеме, что позволяет создавать большие детекторы (500×500 мм). Органический световод, в отличие от спектросмещающих волокон, захватывает весь свет, но за счет поглощения и переотражения происходит уменьшение количества передаваемых на детектор фотонов, что ограничивает максимальные размеры детектора (до 200×200 мм) [15].

Для регистрации фотонов в настоящее время все чаще вместо фотоэлектронного умножителя используют кремниевый фотоумножитель (SiPM) [16, 17]. Это связано с тем, что по параметрам регистрации фотонов они вплотную приблизились к фотоэлектронному умножителю, однако имеют компактные размеры (от 1×1 мм), низкое напряжение питания (не более 100 В) [17] и низкую стоимость. Основные недостатки кремниевого фотоумножителя — это тепловой шум, но он имеет достаточно низкий уровень (1–5 фотоэлектрон) и при достаточном большом количестве фотонов от сцинтиллятора он оказывает незначительное влияние, а также, в случае использования двух кремниевых фотоумножителей, от него можно избавиться, используя схему совпадения [18].

Существует несколько подходов для создания сцинтилляционного позиционно-чувствительного детектора (ПЧД). Первый метод основан на изготовлении массива спектросмещающих волокон, которые приклеены непосредственно к сцинтиллятору [19]. Координата попадания нейтрона в подобном типе детектора определяется как пересечение волокон, на которых зарегистрирован сигнал. Разрешение в этом случае зависит от размеров спектросмещающих волокон. Недостаток такого детектора в том, что требуется больше количество регистрирующих каналов для независимой обработки сигналов с каждого волокна. Эффективность детектора возможно увеличить, используя большее количество слоев, что в свою очередь увеличивает количество волокон, и требуемых регистрирующих каналов.

Еще один вариант изготовления ПЧД основан на регистрации нейтронов прозрачным сцинтиллятором (камера Ангера) и анализе амплитуд, получаемых с множества фотоприемников, расположенных в оптическом контакте со световодом [20]. За счет прозрачности сцинтиллятора, фотоны, получаемые при захвате нейтрона, распространяются во всех направлениях, и методом “взвешивания” сигналов с матрицы фотодетектора возможно восстановить координату события. Одним из частных случаев камеры Ангера является детектор, основанный на массиве кремниевых фотоумножителей [21], который приклеивают напрямую на непрозрачный сцинтиллятор. Определение координаты регистрации нейтрона основано на выявлении отдельного кремниевого фотоумножителя, который зарегистрировал фотоны. В подобных детекторах возможно достичь высокого пространственного разрешения (около 1×1 мм), но сложно добиться увеличения эффективности. Для прозрачного сцинтиллятора с увеличением толщины будет падать разрешение, а в случае использования непрозрачного сцинтиллятора невозможно добавить дополнительный слой сцинтиллятора. Также данные детекторы требуют большого количества регистрирующих каналов для независимой регистрации сигналов, получаемых с фотоприемников.

В качестве линейного позиционного детектора (Linear Position Sensitive Detector, LPSD) в настоящее время используют цилиндрический пропорциональный счетчик, основанный на трубках, наполненных гелием-3. Они обладают пространственным разрешением 3.5 мм при длине 600 мм [22], но требуют высокого давления газа 10–30 бар. Одним из недостатков данного детектора является высокая текучесть гелия и необходимость в высоком напряжении (2000 В).

Одним из вариантов замены подобного типа детектора, является детектор, основанный на сцинтилляторе и временном анализе распространения фотонов в органическом световоде [23]. В этом способе одновременно анализируют время прихода сигналов от кремниевого фотоумножителя. Время распространения фотонов в объеме световода зависит от расстояния, которое проходят фотоны до кремниевого фотоумножителя. Разрешение определяется разницей времени регистрации фотонов, которое составляет около 16 пс на 1 мм пройденного нейтроном пути [23]. В данном методе для регистрации сигналов требуется намного меньше регистрирующих каналов, чем в других, так как использовано всего два кремниевых фотоумножителя (для линейного позиционно-чувствительного детектора), но необходимо точно определять разницу во времени прихода сигналов в пределах нескольких пс, что в свою очередь требует достаточно быстрого аналого-цифрового преобразователя для анализа сигналов.

В настоящей работе стояла задача создать прототип недорогого сцинтилляционного одномерного ПЧД с простой электроникой, основанного на анализе амплитуды сигнала, и оценить параметры подобного типа детектора. Для исследования параметров были протестированы два типа кремниевых фотоумножителей с различным количеством ячеек. Также проведена оценка влияния типа покрытия световода на параметры детекторов.

СОЗДАНИЕ ДЕТЕКТОРА

В качестве прототипа для создания детектора использованы разработанные ранее детекторы [18, 24]. Габаритные размеры детектора 5×60 мм, размер сцинтиллятора 5×50 мм, количество слоев сцинтиллятора — 1. В качестве сцинтиллятора использован ВС-704 с соотношением ZnS к ${}^6\text{LiF}$ 1:2, толщиной 0.45 мм. Световод изготавливали из полиметилметакрилата (ПММА) со светопропусканием 92% (для излучения с длиной волны 400–800 нм). Для регистрации фотонов использовали кремниевые фотоумножители: SensL MicroSC/FC30035 и Hamamatsu s12572-015p.

Параметры кремниевых фотоумножителей фирмы SensL: количество ячеек 4774, квантовая эффективность 47%, коэффициент усиления 6×10^6 . Параметры кремниевых фотоумножителей фирмы Hamamatsu: количество ячеек 40000, квантовая эффективность 25%, коэффициент усиления 2.30×10^5 . Размер чувствительной области обоих кремниевых фотоумножителей 3×3 мм.

Кремниевые фотоумножители фирмы Hamamatsu имеют меньшую квантовую эффективность и меньший коэффициент усиления, но большее количество ячеек, что позволяет зарегистрировать большее количество фотонов без перегрузки фотоумножителя и получить более высокое разрешение при определении амплитуды.

Схема детектора показана на рис. 1. Для улучшения параметров сбора света по краям световода изготовлены сверхширокоугольные объективы с целенаправленно увеличенной дисторсией, которые заполнены клеем типа “оптический цемент” EJ-500 (в результате получаются линзы типа “рыбий глаз”). Сцинтиллятор также прикреплен к световоду клеем типа “оптический цемент”. В дальнейшем, после полного отвердевания клея, один образец детектора покрывали диффузионной отражающей лентой фторопласт-4, второй образец оставался без покрытия. Сделано это для того, чтобы изучить влияние покрытия на амплитуду сигналов в световоде. Для экранирования от внешнего света весь детектор покрывали термоусадочной непрозрачной черной трубкой с коэффициентом усадки 1:4. Внешний вид детектора показан на рис. 2.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ

Для тестирования детектора была собрана схема, изображенная на рис. 3. В качестве источника нейтронов использовали ${}^{252}\text{Cf}$, после которого расположен замедлитель нейтронов толщиной 100 мм, заполненный тяжелой водой D_2O . Детектор расположен на линейном трансляторе Zaber LHM100A-T3A с ходом 100 мм, которая перемещает детектор вдоль пучка. После замедлителя расположена комбинированная защита толщиной 5 см, состоящая из слоев кадмия и свинца

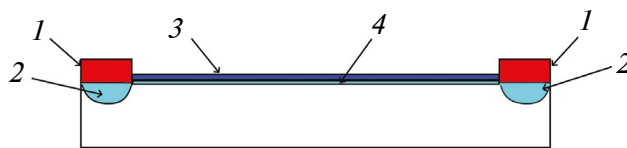


Рис. 1. Схема детектора: 1 — кремниевый фотоумножитель; 2 — линза типа “рыбий глаз”, заполненная клеем; 3 — сцинтиллятор ZnS:LiF ; 4 — клеевая прослойка.



Рис. 2. Внешний вид детектора.

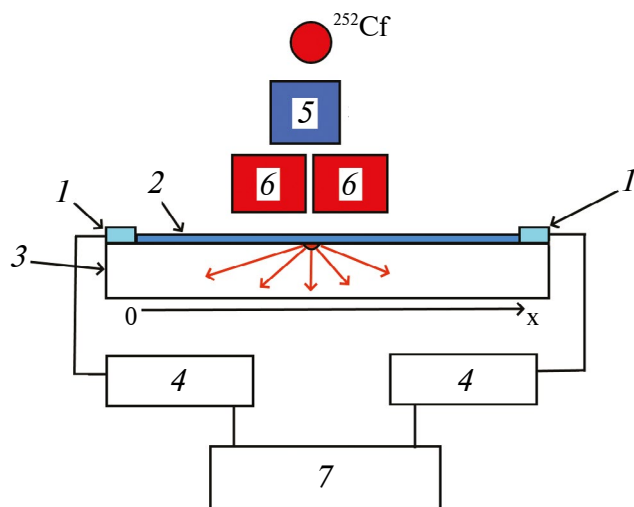


Рис. 3. Схема установки для тестирования: 1 — кремниевый фотоумножитель; 2 — сцинтиллятор; 3 — световод; 4 — предусилитель; 5 — замедлитель D_2O ; 6 — комбинированная щель со створками из свинца и кадмия; 7 — аналого-цифровой преобразователь.

со щелью размером 2×20 мм. Общая толщина кадмия около 2 см, свинца — 3 см. Расстояние источник нейтронов—детектор 30 см. Детектор расположен на расстоянии около 3 мм от щели. Дополнительно для защиты от рассеянного излучения детектор с системой перемещения закрыты со всех сторон свинцовыми кирпичами толщиной 30 мм, перед которыми располагали листы кадмия толщиной 2 мм. Сигналы, полученные с кремниевых фотоумножителей, попадают на предусилитель с временем интегрирования 1.5 мкс, сигналы с которого анализируются и сохраняются аналогово-цифровым преобразователем Caen DT5720.

Для автоматизации эксперимента была написана управляющая программа, которая сохраняла данные с преобразователя и после сбора необходимой статистики перемещала детектор с шагом 1 мм вдоль пластины сцинтиллятора до тех пор, пока не будет пройдена вся ее длина. Программа имеет функцию установки минимального и максимального порога для отсеивания теплового шума и записи сигнала, если произошло событие — регистрация одновременно с двух кремниевых фотоумножителей.

ТЕСТИРОВАНИЕ ДЕТЕКТОРА

Первым протестирован детектор на основе кремниевых фотоумножителей фирмы SensL с диффузным отражателем. Аналоговый сигнал снимали сразу после зарядово-чувствительного усилителя. Напряжение питания кремниевых

фотоумножителей составило 33.1 В. На рис. 4 отображено отношение амплитуды сигнала, полученного от правого кремниевых фотоумножителя, к сигналу от левого. Из результатов измерений не удалось получить зависимость амплитуды от положения регистрации нейтрона. Можно предположить, что это связано с высоким количеством фотонов, доходящих до кремниевых фотоумножителей, которые вызывали его перегрузку.

Для тестирования детектора на основе кремниевых фотоумножителей фирмы Hamamatsu необходимо было модифицировать предусилитель, т.к. параметры этого кремниевых фотоумножителя сильно отличаются от фотоумножителя фирмы SensL. В частности, первый имеет меньшее усиление и требует большего напряжения питания. Модифицированный предусилитель рассчитан на напряжение питания до 80 В и имеет больший коэффициент усиления. Схема модифицированного предусилителя показана на рис. 5. В первую очередь было проведено тестирование детектора с диффузным отражателем. Результаты измерения показаны на рис. 6. Амплитуду сигнала определяли, как среднюю амплитуду (пиковое значение) за 5000 измерений, выполненных при перемещении детектора вдоль щели с шагом 1 мм.

Из результатов измерения видно, что форма затухания фотонов в световоде имеет линейный характер и можно проследить зависимость амплитуды от координаты регистрации нейтрона (положение щели относительно торцов детектора), которую можно описать линейной функцией.

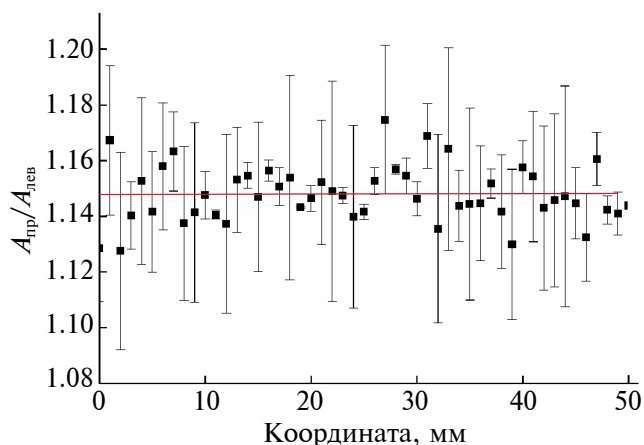


Рис. 4. Отношение средней амплитуды (пиковое значение) сигнала, полученного от правого кремниевых фотоумножителя $A_{пр}$, к сигналу от левого $A_{лев}$ в точке за 1000 событий детектирования нейтронов: точки — экспериментальные данные, линия — аппроксимация.

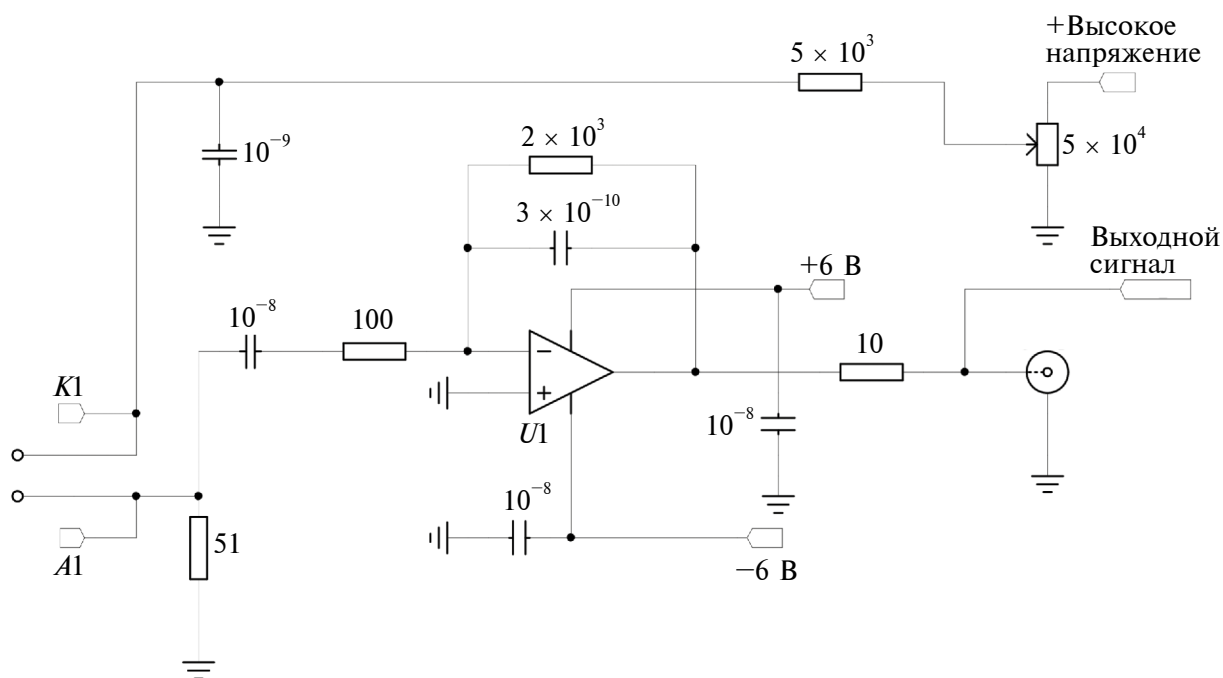


Рис. 5. Схема цепи предусилителя. Цифрами у каждого элемента даны сопротивление в Ом или емкость в Ф (для резисторов и конденсаторов соответственно).

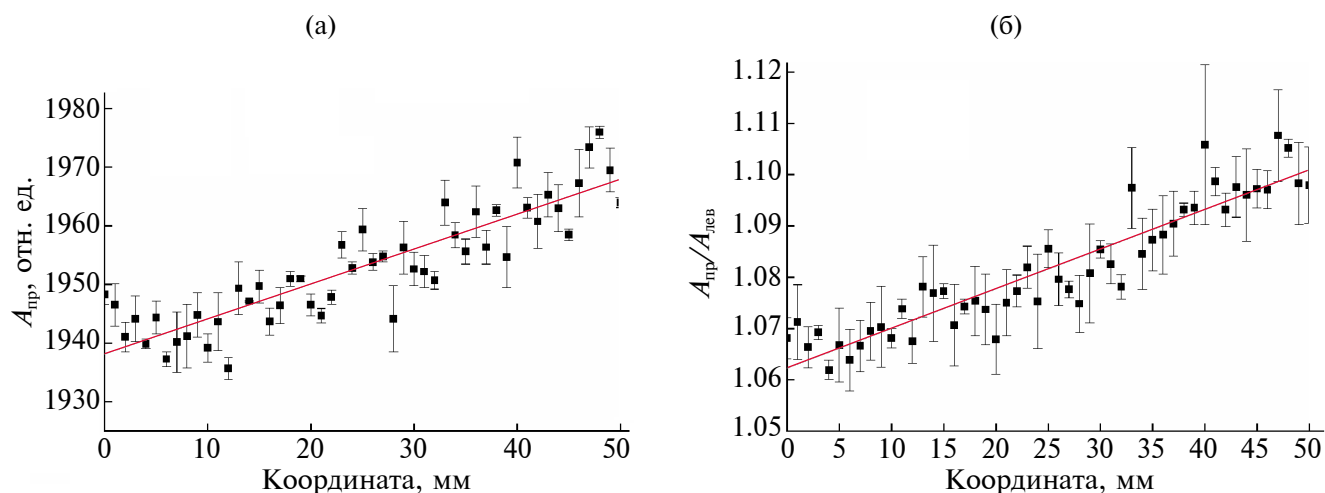


Рис. 6. Результаты измерений с помощью детектора с диффузионным отражателем: а — средняя амплитуда сигнала от правого кремниевого фотоумножителя; б — отношение амплитуды сигнала, полученного от правого кремниевого фотоумножителя $A_{пр}$, к сигналу от левого $A_{лев}$; точки — экспериментальные данные, линия — аппроксимация.

ей (рис. 6а). В общем виде, затухание фотонов в объеме световода описывается законом Бугера—Ламберта—Бера:

$$I = I_0 \exp(-kl), \quad (1)$$

где I — интенсивность света, прошедшего слой вещества толщиной l ; I_0 — интенсивность света на входе в вещество; k — показатель поглощения, соответствующий длине волны излучения [25]. Из формулы следует, что затухание света в веществе

происходит по экспоненциальному закону и не учитывает отражения от стенок световода. Линейная форма зависимости, полученной из экспериментальных данных, позволяет сделать вывод, что на данной длине световода затухание фотонов происходит слабо, и позволяет предположить, что возможно увеличить длину детектора без сильной потери интенсивности. На рис. 6б показано отношение амплитуд кремниевых фотоумножителей.

Оценку разрешения детектора основывали на расчете абсолютной ошибки определения ам-

плитуды сигнала и расчета ошибки определения координаты регистрации нейтрона от аппроксимирующей кривой для каждой точки по длине детектора. Среднее значение этой величины во всем диапазоне считали оценкой разрешения детектора. Пространственное разрешение изученного детектора с диффузионным отражателем составляет примерно 10 мм.

Также были проведены измерения детектора без диффузионного отражателя. Результаты измерения показаны на рис. 7. По результатам измерения видно, что такой детектор имеет большее затухание сигнала, и форма затухания сигнала приближается к экспоненциальной, однако имеет линейный характер вблизи правого кремниевого фотоумножителя. За счет большего затухания данный детектор имеет лучшее разрешение (примерно 5 мм).

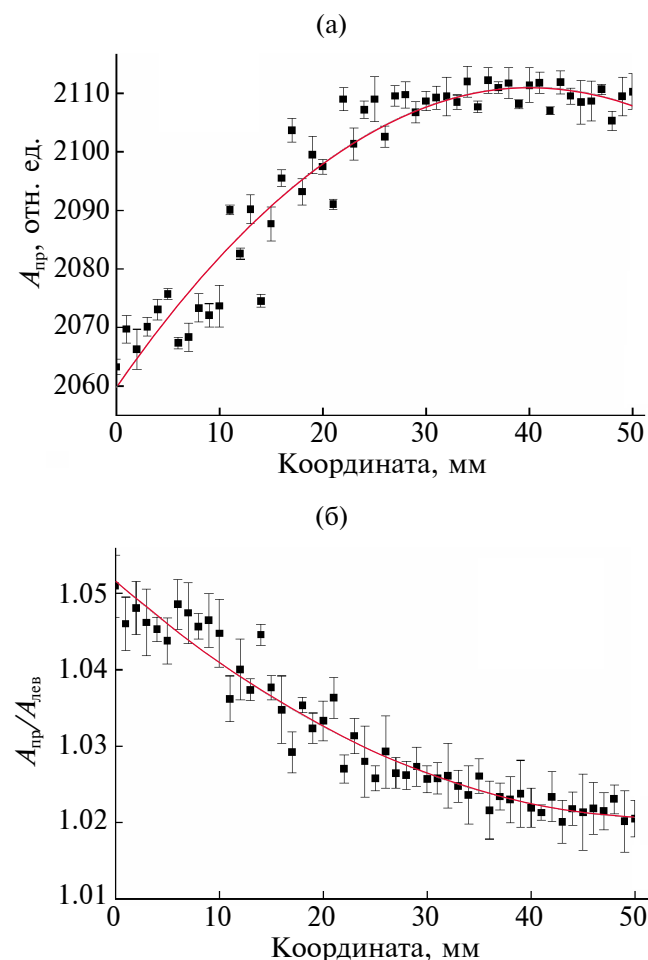


Рис. 7. Результаты измерений с помощью детектора без диффузионного отражателя: а — средняя амплитуда сигнала от правого кремниевого фотоумножителя; б — отношение амплитуды сигнала, полученного от правого кремниевого фотоумножителя $A_{пр}$, к сигналу от левого $A_{лев}$: точки — экспериментальные данные, линия — аппроксимация.

ВЫВОДЫ

Из проведенных измерений можно сделать вывод, что возможно получать координату нейтрона на подобном типе детекторов, основанных на анализе амплитудной характеристики с двух кремниевых фотоумножителей, что в свою очередь позволяет создавать дешевые линейные ПЧД. Подобные ПЧД не позволяют получить высокое пространственное разрешение, но позволяют получать дополнительную информацию при проведении нейтронных экспериментов, например, информацию о текстуре образца.

Возможность получения координаты нейтрона в первую очередь зависит амплитудного разрешения кремниевого фотоумножителя и затухания фотонов в объеме световода. Пространственное разрешение детектора в нашем случае ограничено шириной детектора (5 мм) и сильно зависит от типа отражающей поверхности световода. Это позволяет сделать вывод, что подбором материалов, типа покрытия и геометрических размеров световода позволит варьировать параметры подобных детекторов. Минимальная возможная толщина световода в подобного типа детекторов ограничена размерами кремниевого фотоумножителя (1 мм) и является одним из ограничений пространственного разрешения детектора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты получены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-10-2021-115 от 13 октября 2021 г., внутренний номер 15.СИН.21.0021).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксенов В.Л., Балагуров А.М., Козленко Д.П. // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2016. Т. 47. № 4. С. 1154.
2. Ковальчук М.В., Ильгисонис В.И., Штромбах Я.И., Курский А.С., Андреев Д.В. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов. 2017. № 3. С. 4.
3. Сидоркин С.Ф., Коптелов Э.А. Нейтронный комплекс ИЯИ РАН: импульсный источник нейтронов: идеология, история создания, возможно-

- сти развития. Препринт № 1280/2011. Москва: ИИЯ РАН, 2011. 35 с. ISBN 978-5-94274-154-9
4. Ковальчук М.В., Смольский С.Л., Коноплев К.А. // Кристаллография. 2021. Т. 2. С. 184.
<https://www.doi.org/10.31857/S0023476121020053>
 5. Ковальчук М.В., Тюрин Н.Е., Иванов С.В., Солдатов А.П. // Кристаллография. 2022. Т. 5. С. 795.
<https://www.doi.org/10.31857/S0023476122050101>
 6. Кулевой Т.В. Компактный источник нейтронов DARIA. // Лазерные, плазменные исследования и технологии: Сборник научных трудов IX Международной конференции, Москва: Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 2023. С. 276.
 7. Shea D., Morgan D. The Helium-3 Shortage: Supply, Demand, and Options for Congress // Report for Congressional Research Service. 2010.
<https://sgp.fas.org/crs/misc/R41419.pdf>
 8. Кацук А.П., Левицкая О.В. // Журнал технической физики. 2020. Т. 90. № 5. С. 703.
<https://www.doi.org/10.21883/JTF.2020.05.49168.85-19>
 9. Rhodes N. // Neutron News. 2006. V. 17. № 1. P. 16.
<https://www.doi.org/10.16-18.00.1080/10448630500517597>
 10. Cieřlak M.J., Gamage K.A.A., Glover R. // Crystals. 2019. V. 9. № 9. P. 480.
<https://www.doi.org/10.3390/cryst9090480>
 11. Gnezdilov I.I., Dedenko G.L., Ibragimov R.F., Idalov V.A., Kadilin V.V., Kaplun A.A., Klemetiev A.V., Mukhin V.I., Taraskin A.A., Turin E.M., Zaripov R.N. // Physics Procedia. 2015. V. 74. P. 199.
<https://www.doi.org/10.1016/j.phpro.2015.09.192>
 12. Бушама Л., Громушкин Д.М., Дмитриева А.Н. // Ученые записки физического факультета Московского университета. 2018. № 4. С. 1840202.
 13. Pino F., Stevanato L., Cester D., Nebbia G. // J. Instrumentation. 2015. V. 10.
<https://www.doi.org/10.1088/1748-0221/10/08/T08005>
 14. Saint-Gobain Bicron fiber (2023) France. <https://ethz.ch/content/dam/ethz/special-interest/phys/particle-physics/precisionphysicsatlowenergy-dam/TeachingContent/ASL/bicronfiber.pdf> Cited 25 September 2023.
 15. Трунов Д.Н., Марин В.Н., Садыков Р.А., Алтынбаев Е.В., Глушкова Т.И. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2023. № 4. С. 71.
<https://www.doi.org/10.31857/S1028096023040209>
 16. Cates J.W., Steele J., Balajthy J., Negut V., Hausladen P., Zioc K. // Sensors. 2022. V. 22. P. 3553.
<https://www.doi.org/10.3390/s22093553>
 17. SIPM vs PMT (2021) The University of Chicago, USA. <https://voices.uchicago.edu/ucflow/2021/11/22/sipm-vs-pmt-a-photon-finish/> Cited 13 June 2023
 18. Марин В.Н., Садыков Р.А., Трунов Д.Н., Литвин В.С., Аксенов С.Н., Столяров А.А. // Письма в Журнал технической физики. 2015. Т. 41. № 18. С. 96.
 19. Nakamura T., Toh K., Kawasaki T., Ebine M., Birumachi A., Sakasai K., Soyama K. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2015. V. 784. P. 202.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2014.12.035>
 20. Morozov A., Sena M.J., Margato L., Roulier D., Solovov, V. // J. Instrumentation. 2019. V. 14. № 3.
<https://www.doi.org/10.48550/arXiv.1902.04513>
 21. Abreu Y., Amhis Y., Ban G., Beaumont W., Binet S., Bongrand M., Boursette D., Castle B.C., Chanal H., Clark K., Coupé B., Crochet P., Cussans D., de Roeck A., Durand D., Fallot M., Ghys L., Giot L., Graves K., Guillon B., Henaff D., Hosseini B., Ithantola S., Jenzer S., Kalcheva S. et al // J. Instrumentation. 2019. V. 14. № 11. P. 11003.
<https://www.doi.org/10.1088/1748-0221/14/11/P11003>
 22. Кацук А.П., Левицкая О.В. // Журнал технической физики. 2020. Т. 90. № 4. С. 519.
<https://www.doi.org/10.21883/JTF.2020.04.49074.84-19>
 23. Tian Y., Fu Y., Li Y., Li Y., Development of a 3-D Position Sensitive Neutron Detector Based on Organic Scintillators with Double Side SiPM Readout. // IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC). 2017. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1109/NSSMIC.2017.8532612>
 24. Марин В.Н., Садыков Р.А., Трунов Д.Н., Литвин В.С., Аксенов С.Н. // Приборы и техника эксперимента. 2018. № 1. С. 5.
<https://www.doi.org/10.7868/S003281621801007X>
 25. Иванов Д.Ю., Васильева Л.И. Дисперсия, поглощение света и молекулярная рефракция: учебное пособие. / Ред. Федоров Д.Л. Санкт-Петербург: БГТУ “Военмех” им. Д.Ф. Устинова, 2018. 24 с.

Development of a Linear Position-Sensitive Scintillation Neutron Detector Based on ZnS(AG):⁶Li and Silicon Photomultipliers

D. N. Trunov^{1,2,*}, V. N. Marin^{1,2}, R. A. Sadykov², E. V. Altynbaev¹, T. I. Glushkova¹

¹National Research Centre “Kurchatov Institute” — Petersburg Institute of Nuclear Research, Gatchina, 188300 Russia

²Institute of Nuclear Research of the Russian Academy of Sciences, Troitsk, 108840 Russia

*e-mail: dtrunov@inr.ru

A linear position-sensitive neutron detector based on two silicon photomultiplier and an organic light guide has been developed. Determination of the coordinate of the neutron hitting the detector comes from analyzing the amplitude of the signal received from two silicon photomultipliers located at the ends of the light guide. The results of measurements using a collimated ²⁵²Cf source and two types of detectors based on silicon photomultipliers from SensL with a diffusion reflector and from Hamamatsu without and with a diffusion reflector are presented. Signals from silicon photomultipliers are recorded using an analog-to-digital converter. The neutron impact coordinates were analyzed using the amplitude characteristics of the photosignal. For a detector based on silicon photomultiplier from SensL, there was no obvious dependence of the signal amplitude on the coordinate of the neutron detection event, in contrast to detectors from Hamamatsu. The resolution of the detector coated with a diffusion reflector was about 10 mm, and without the diffusion reflector it was approximately 5 mm.

Keywords: neutrons, detectors, silicon photomultipliers, scintillator, Geiger avalanche photodiodes, multilayer detector, scintillation detector, organic light guide, spectral shifting fibers, light guide.

УДК 53.082.79:538.975

ПЕРВЫЕ НЕЙТРОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ НА РЕФЛЕКТОМЕТРАХ ТНР И NERO-2

© 2024 г. М. В. Дьячков^{а,*}, В. А. Матвеев^{а,**}, В. Г. Сыромятников^{а,б,***},
В. В. Тарнавич^а, В. А. Ульянов^а

^аНациональный исследовательский центр “Курчатовский Институт” — Петербургский институт ядерной физики, Гатчина, 188300 Россия

^бСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: dyachkov_mv@pnpi.nrcki.ru

**e-mail: matveev_va@pnpi.nrcki.ru

***e-mail: syromyatnikov_vg@pnpi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 23.11.2023 г.

После доработки 15.01.2024 г.

Принята к публикации 15.01.2024 г.

В работе кратко описаны основные узлы нейтронных рефлектометров ТНР и NERO-2, установленных в зале горизонтальных экспериментальных каналов нового высокопоточного исследовательского реактора “ПИК” (НИЦ “Курчатовский институт” — ПИЯФ) в рамках программы по вводу в эксплуатацию первых пяти станций приборной базы этого реактора. Нейтронные рефлектометры ТНР и NERO-2 предназначены для проведения исследований магнитных и немагнитных многослойных наносистем, включая аттестацию нейтронно-оптических элементов для нейтронных станций. На ТНР реализована возможность работы в режимах (модах) измерений с “белыми” неполяризованным/поляризованным пучками и с монохроматическими неполяризованным/поляризованным пучками нейтронов (длины волн 0.09–0.50 нм). NERO-2 — рефлектометр высокого разрешения с фиксированной длиной волны излучения и возможностью работы как с неполяризованным, так и с поляризованным монохроматическим пучком нейтронов. В работе обсуждены результаты первых измерений нейтронно-оптических образцов на стеклянных подложках, проведенных на рефлектометрах ТНР и NERO-2 при запуске реактора “ПИК” на мощности 7 МВт. На ТНР выполняли измерения с суперзеркалом, представляющим собой аперiodическую многослойную наносистему из 171 пары чередующихся слоев Ni и Ti ($m = 2.5$). На NERO-2 использовали зеркальный монохроматор, представляющий собой периодическую многослойную наносистему из 60 пар чередующихся слоев NiMo и Ti толщиной 60 Å каждый.

Ключевые слова: нейтронная рефлектометрия, времяпролетный метод, поляризованные нейтроны, периодическая многослойная наносистема, аперiodическая многослойная наносистема.

DOI: 10.31857/S1028096024080027, **EDN:** ELVORZ

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы заметно вырос интерес к исследованиям структурных характеристик и магнитных свойств многослойных тонкопленочных наносистем (МТН) с помощью метода нейтронной рефлектометрии [1, 2]. Привлекательность нейтронной рефлектометрии связана с тем, что нейтроны обладают рядом преимуществ, несмотря на существенно более низкие плотности потоков по сравнению с потоками, получаемыми на рент-

геновских и тем более синхротронных источниках. Одно из преимуществ состоит в том, что длина ядерного когерентного рассеяния нейтронов не зависит от порядкового номера химического элемента мишени и отличается для изотопов одного и того же элемента. Это значит, что оптический контраст (или разность нейтронно-оптических потенциалов) между слоями многослойных тонкопленочных наносистем, от которого зависит коэффициент отражения, будет заметным, что позволит проводить исследования для большего

количества материалов, используемых при создании многослойных тонкопленочных наносистем, по сравнению с рентгеновской рефлектометрией, где величина оптического контраста зависит от разности порядковых номеров химических элементов. Другим преимуществом является наличие у нейтрона спина, что дает зависимость показателя преломления излучения на границе с пленкой-образцом от величины и ориентации вектора магнитной индукции внешнего поля относительно направления спина нейтрона, падающего на образец. Зависимость намагниченности от глубины в многослойной тонкопленочной наносистеме неоднородна, но с помощью рефлектометрии нейтронов с поляризованным спином можно восстановить это распределение. Таким образом, рефлектометрия поляризованных нейтронов [3–6] позволяет характеризовать послойное распределение в магнитных многослойных тонкопленочных наносистемах не только ядерной плотности, но и вектора намагниченности, включая сложные случаи неколлинеарных распределений этого вектора.

Рефлектометры поляризованных нейтронов (РПН) можно разделить на работающие по времяпролетной методике с “белым” пучком, т.е. имеющие широкое, как правило, максвелловское распределение по длинам волн излучения [7–11] и с фиксированной длиной волны излучения [12–14], позволяющие использовать оба эти метода или их комбинацию [15–17].

Рефлектометры NERO-2 и ТНР были размещены в зале горизонтальных экспериментальных каналов (ГЭК) реактора “ПИК”. Рефлектометр ТНР предназначен для тестирования элементов нейтронной оптики нейтронных станций, строящихся в рамках приборной базы реакторного комплекса “ПИК”, а также тестирования новых поляризующих и неполяризующих магнитных покрытий с параметром $m = \theta_{\text{кр}} / \theta_{\text{крNi}} > 2.5$ (информация о параметре m подробнее изложена в работах [18, 19]), где $\theta_{\text{кр}}$ — критический угол полного отражения нейтронов для материала покрытия; $\theta_{\text{крNi}}$ — критический угол полного отражения для никеля. Прибор создавали на основе “НР-4М” — четырехмодового нейтронного рефлектометра с двумя модулями для изменения спина частиц (spin flipper) [20] и с анализатором поляризации пучка после взаимодействия с образцом [17]. ТНР предполагает возможность работы в режимах (модах) измерений с “белым”, неполяризованным/поляризованным пучками и с монохроматическим, неполяризованным/поляризованным пучками. Выбор режима (моды) измерений определяется решаемой физической

задачей. Во времяпролетном режиме используют нейтроны с длинами волн от 0.09 до 0.5 нм при разрешении по длине волны 0.006 нм; в режиме с постоянной длиной волны излучения используют нейтроны с длиной волны около 0.2 нм и относительным разрешением по длине волны около 7%. Доступный диапазон по переданному импульсу составляет от 0.03 до 3 нм⁻¹.

NERO-2 — рефлектометр высокого разрешения [21] с фиксированной длиной волны излучения и с вертикальным положением образца. Рефлектометр NERO-2 — многозадачный инструмент для исследования многослойных тонкопленочных наносистем, состоящих из магнитных и немагнитных материалов. Прибор имеет следующие основные параметры: рабочую длину волны нейтронов $\lambda = 3 \text{ \AA}$; режимы работы в высоком ($\Delta\lambda/\lambda \sim 0.02$) и среднем ($\Delta\lambda/\lambda \sim 0.07$) разрешении; возможность работы с неполяризованным и поляризованным пучками нейтронов; диапазон углов регистрации рассеянных нейтронов от -20° до 100° относительно направления падающего пучка нейтронов; поляризацию нейтронного пучка не менее 98%.

В статье представлены параметры рефлектометров ТНР и NERO-2 и результаты первых нейтронных измерений на эталонных образцах, проведенных на этих рефлектометрах после запуска реактора “ПИК” на мощности 7 МВт.

ИЗМЕРЕНИЯ НА НЕЙТРОННОМ РЕФЛЕКТОМЕТРЕ ТНР

Схема рефлектометра ТНР представлена на рис. 1. Нейтронный пучок из внутриканального коллиматора 1 падает под малым углом на отклоняющее (фильтрующее) зеркало 5. Отраженный от зеркала пучок проходит через прерыватель пучка 8, диафрагму 10, нейтронно-оптический четырехмодовый формирователь пучка 11, радиочастотный модуль для изменения спина частиц 13 [20], диафрагму 14, узел с образцом 15 и регистрируется детектором 19. Для отслеживания изменения мощности реактора 6 использован счетчик “Гелий-18” (диаметр 18 мм). Все узлы рефлектометра установлены на немагнитную виброустойчивую приборную платформу 17. Внутриканальный коллиматор 1 размерами $1000 \times 25 \times 1$ мм задает первичную форму нейтронного пучка с расходимостью в 1 мрад в горизонтальной плоскости и снижает фон от быстрых нейтронов и γ -квантов из активной зоны реактора. Комбинированная защита 2 отклоняющего (фильтрующего) пучок зеркала состоит из свинца, стали и борированного полиэтилена БП-5.

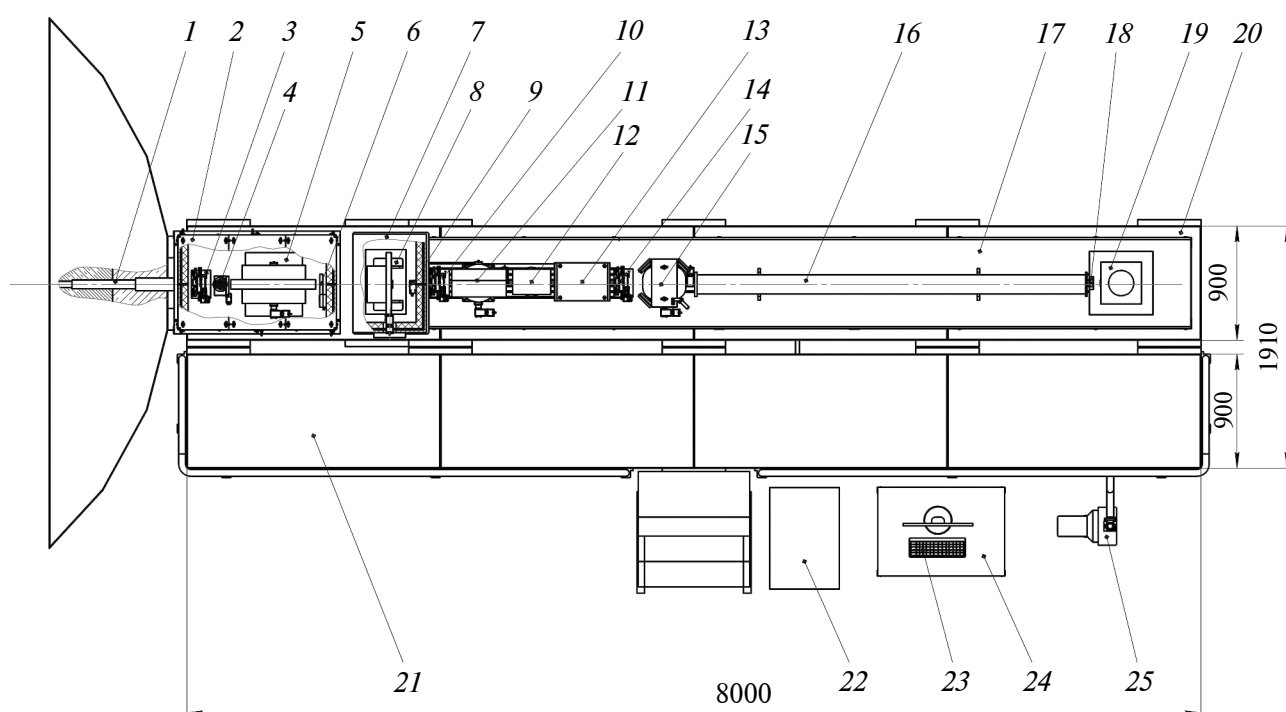


Рис. 1. Схема нейтронного рефлектометра ТНР: 1 — внутриканальный коллиматор в защите реактора “ПИК”; 2 — защита отклоняющего (фильтрующего) пучок зеркала; 3, 10, 14 — дистанционно управляемые диафрагмы; 4 — лазерный юстировочный модуль; 5 — отклоняющее (фильтрующее) пучок зеркала; 6 — монитор нейтронного пучка; 7 — защита прерывателя нейтронного пучка; 8 — прерыватель нейтронного пучка; 9 — заслонка пучка; 11 — нейтронно-оптический формирователь пучка; 12 — магнитная система для создания ведущего магнитного поля; 13 — радиочастотный модуль для изменения спины частиц; 15 — узел с образцом; 16 — вакуумный тракт; 17 — базисная немагнитная приборная платформа; 18 — дистанционно управляемая диафрагма; 19 — детектор в блоке защиты; 20 — виброустойчивый приборный стапель; 21 — стапель для персонала; 22 — шкаф с электроникой; 23 — управляющий компьютер; 24 — рабочий стол; 25 — вакуумный насос.

Лазерный юстировочный модуль служит для проведения юстировки элементов рефлектометра без нейтронного пучка. Это устройство позволяет сформировать лазерные пучки в двух противоположных направлениях, модуль установлен на специальном столике.

Отклоняющее суперзеркало 5 ($m = 2$) является немагнитным, состоит из чередующихся слоев NiMo и Ti [22] и служит для отклонения пучка нейтронов от оси реакторного канала на 0.33° , что позволяет очистить пучок от γ -квантов и быстрых нейтронов из активной зоны реактора. Это значительно снижает фон на детекторе. Размеры отклоняющего суперзеркала составляют $5 \times 80 \times 210$ мм. Зеркало помещено на юстировочный стол в специальном держателе. Непосредственно за отклоняющим суперзеркалом установлен фильтр из борированного полиэтилена для поглощения прямого пучка быстрых нейтронов и γ -квантов, а также для пропускания отклоненного пучка тепловых нейтронов.

Прерыватель пучка 8 выполнен в виде титан-кадмиевого диска диаметром 500 мм, закрепленного на валу электродвигателя. Рабочая часть диска имеет кольцо из кадмия толщиной 2 мм и четыре щели размером 1.8×40 мм. При номинальной скорости вращения диска 1440 об/мин, частота прерывания пучка составляет 98 Гц. Прерыватель пучка установлен на юстировочном столе и отдельном стапеле. Прерыватель пучка служит в качестве одного из основных элементов для осуществления измерения времяпролетных нейтронных спектров. Заслонка пучка 9 изготовлена из пластины кадмия толщиной 2 мм и предназначена для перекрытия пучка, отраженного от отклоняющего зеркала и прошедшего через прерыватель. Ее используют при проведении юстировочных и наладочных работ на установке.

Дистанционно управляемые диафрагмы 3, 10, 14, шторы которых изготовлены из кадмия толщиной 2 мм, позволяют изменять размеры падающего на образец пучка по ширине и высоте.

Нейтронно-оптический формирователь пучка *11* является одним из основных узлов ТНР. Формирователь пучка помещен в зазор постоянного магнита с напряженностью $H = 500$ Э. Магнит установлен на программно-управляемом юстировочном столе, позволяющем совершать его перемещение перпендикулярно пучку и вращение. Формирователь пучка служит для создания пучков, определяющих четыре режима работы рефлектометра: с использованием монохроматического поляризованного пучка (мода 1); “белого” неполяризованного пучка (мода 2); “белого” поляризованного пучка (мода 3); монохроматического неполяризованного пучка (мода 4) [3]. В формирователе пучка также есть юстировочный канал шириной 2.3 мм с неотражающими стенками (мода *F*). Выбор режима формирователя пучка определяется решаемой физической задачей. Система для создания ведущего магнитного поля *12* служит для сохранения поляризации пучка.

Узел для установки образца *15* состоит из программно-управляемого юстировочного столика, на котором установлен электромагнит с зазором 150 мм. Столик позволяет совершать вращение и перемещение перпендикулярно пучку. Электромагнит создает в области образца однородное вертикальное магнитное поле напряженностью H до 600 Э, его используют для намагничивания образца в плоскости поля. Существует возможность программно-управляемого изменения направления тока в обмотках электромагнита для перемагничивания образца.

“Вакуумный тракт” *16* представляет собой вакуумируемую трубу длиной порядка 2.5 м. Служит для уменьшения потерь пучка нейтронов из-за рассеяния и поглощения их в воздухе.

Дистанционно управляемая диафрагма *18* установлена перед окном в защите детектора и служит для снятия профиля отраженного пучка — зависимости интенсивности нейтронного пучка от координаты в горизонтальном направлении. Диафрагма изготовлена из кадмия толщиной 2 мм и имеет окно размером 0.2×100 мм. Детектор *19* представляет собой счетчик нейтронов “Гелий-18”, окруженный защитой из борированного полиэтилена и кадмия. Детектор в блоке защиты установлен на программно-управляемый юстировочный стол, позволяющий перемещать детектор перпендикулярно оси прямого пучка.

Для контроля и быстрой юстировки положения узлов рефлектометра в нейтронном пучке в рамках настоящей работы был разработан и использован нейтронный интенсивметр. Защитный корпус интенсивметра благодаря новому поглощающему

нейтронное излучение композитному материалу позволяет использовать его вблизи мощных нейтронных источников [23].

На первом этапе тестирования работы установки ТНР был проанализирован нейтронный пучок, отраженный от отклоняющего зеркала. Он проходил через окно диска прерывателя пучка и регистрировался детектором. На рис. 2 показаны нейтронные времяпролетные спектры, измеренные на прямом пучке, вышедшем из внутриканального коллиматора (кривая 1) и на пучке, отраженном от отклоняющего зеркала (кривая 2) соответственно. Как следует из рис. 2, фон для спектра 2 существенно меньше, чем для спектра 1.

Затем ширину диафрагмы на выходе прерывателя (4, рис. 1) установили на 0.5 мм, что

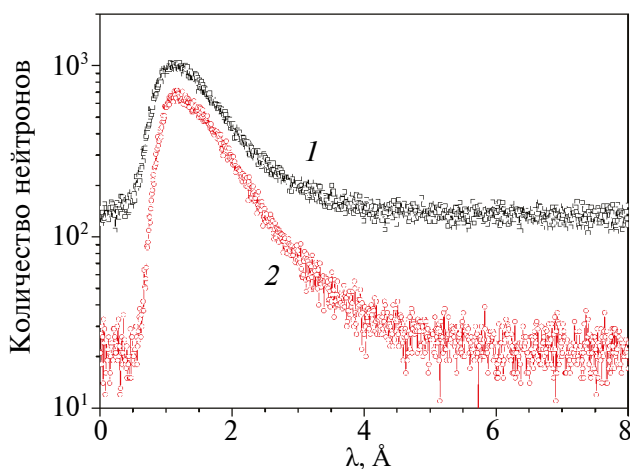


Рис. 2. Нейтронные спектры прямого пучка, вышедшего из внутриканального коллиматора (1) и отраженного от отклоняющего зеркала (2), при экспозиции 600 с.

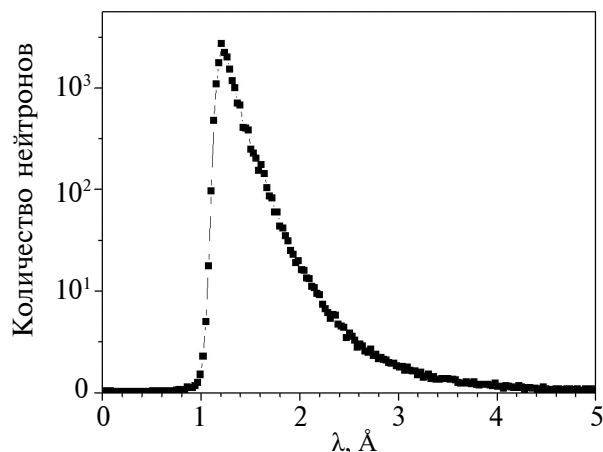


Рис. 3. Спектр прямого пучка юстировочной моды *F* при экспозиции 600 с.

соответствовало максимуму интенсивности нейтронного пучка, на юстировочный стол был установлен формирователь пучка (11, рис. 1), и юстировочный канал с неотражающими стенками (мода F) был выставлен с помощью лазерного юстировочного модуля (4, рис. 1). Нейтронный пучок, прошедший через диафрагму и юстировочный канал формирователя, регистрировали с помощью детектора. На рис. 3 и 4 представлены, соответственно, спектр и профиль прямого пучка юстировочной моды F .

После юстировки были проведены измерения с нейтронно-оптическим образцом — суперзеркалом, представляющим собой аperiодическую многослойную наносистему из 171 пары чередующихся слоев Ni и Ti ($m = 2.5$), каждая пара — толщиной $150 \text{ \AA}$. Слои были нанесены на полированную стеклянную подложку размером $10 \times 80 \times 250 \text{ мм}$ с помощью напылительной установки ПИЯФ, предназначенной для изготовления нейтронно-оптических элементов для нейтроноводной системы и новых нейтронных станций реактора “ПИК”. На рис. 5 представлена кривая зависимости коэффициента отражения R от нормальной компоненты переданного импульса Q_z от образца суперзеркала. Как следует из рисунка, коэффициент отражения достигает $R > 0.7$ в области $Q_z < 0.056 \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует параметру $m = 2.56$, близкому к расчетному значению, полученному при напылении покрытия образца $m = 2.5$. Таким образом, суперзеркало вполне пригодно для использования в качестве нейтронно-оптического элемента в нейтроноводе.

ИЗМЕРЕНИЯ НА НЕЙТРОННОМ РЕФЛЕКТОМЕТРЕ NERO-2

На рис. 6 приведена схема рефлектометра поляризованных нейтронов NERO-2. Источником нейтронов для рефлектометра является горизонтальный канал “ГЭК-8” реактора “ПИК”. Пучок нейтронов, летящих из канала, проходит через внутриканальный коллиматор 1, установленный в биологической защите реактора, и попадает на фокусирующий монохроматор 2 [24]. Монохроматор (производство НИЦ “КИ” — ПИЯФ), состоит из держателя с установленными в нем пластинами пиролитического графита, вырезанными по плоскости (002) с мозаичностью 0.66° . Монохроматор размещен на гониометре и отклоняет пучок нейтронов на угол $2\theta = 26^\circ$. Монохроматический пучок нейтронов с длиной волны $1.5 \text{ \AA}$ выходит из защиты монохроматора 3 через фоновый коллиматор 4 с сечением $2 \times 50 \text{ мм}$. Далее пучок проходит через диафрагму

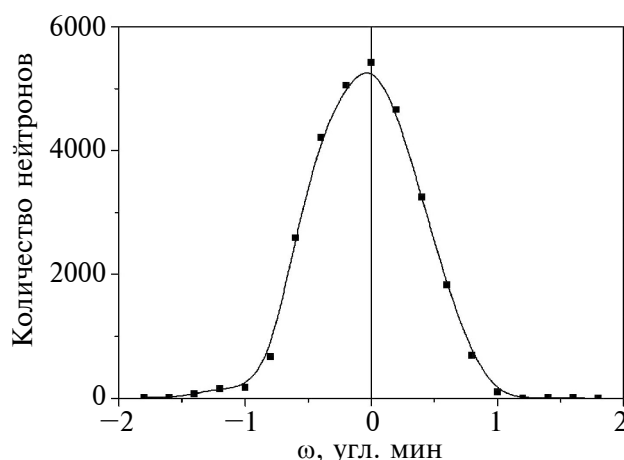


Рис. 4. Профиль прямого пучка юстировочной моды F при экспозиции 3 с.

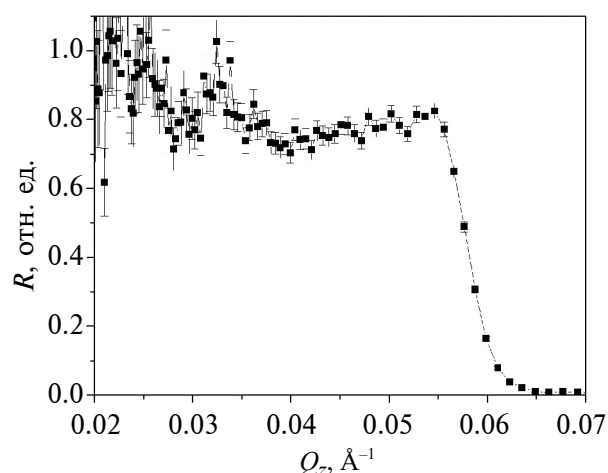


Рис. 5. Кривая зависимости коэффициента отражения R образца суперзеркала Ni/Ti ($m = 2.5$) от нормальной компоненты переданного импульса Q_z .

5 в нейтронно-оптический формирователь пучка 6. Диафрагма 5 позволяет варьировать сечение пучка нейтронов по двум взаимно перпендикулярным направлениям. Размеры окна диафрагмы можно изменять по ширине $0.2\text{--}20.0 \text{ мм}$ и по высоте $0.2\text{--}60.0 \text{ мм}$. Оптическая часть нейтронно-оптического формирователя оснащена двумя каналами среднего разрешения (поляризующим и неполяризующим) и технологическим каналом, используемым для предварительной юстировки формирователя. В поляризующий канал установлено поляризирующее суперзеркало, состоящее из слоев FeCo и TiZr ($m = 2$), с поглощающим нижним слоем TiZrGd [25]. В неполяризующий канал установлено суперзеркало, состоящее из слоев NiMo и Ti ($m = 2$) [22]. Выходящий из формирователя нейтронный пучок пропускают через систему двух диафрагм 7 и 10 и установленный между ними радиоча-

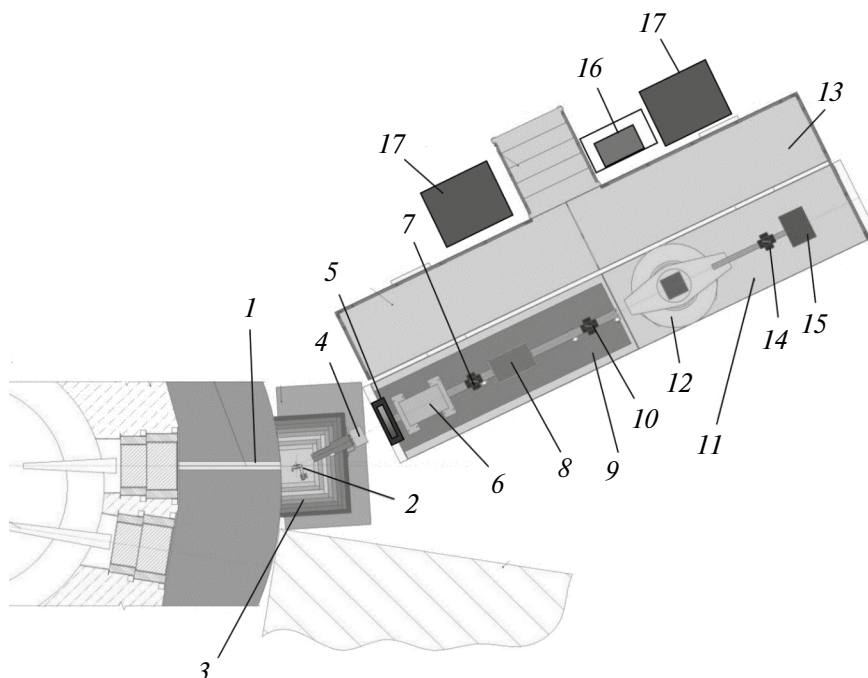


Рис. 6. Схема рефлектметра полярized нейтронов NERO-2: 1 — коллиматор в защите реактора; 2 — фокусирующий монохроматор; 3 — защита монохроматора с фоновым коллиматором; 4 — заслонка пучка; 5 — коллимирующая диафрагма; 6 — нейтронно-оптический формирователь пучка; 7, 10 — дистанционно управляемые диафрагмы; 8 — радиочастотный модуль для изменения спина частиц; 9 — рама рефлектметра; 11 — виброустойчивый стапель; 12 — узел с образцом; 13 — стапель персонала; 14 — диафрагма детектора; 15 — детектор в защите; 16 — управляющий компьютер; 17 — стойки с электроникой.

стотный модуль для изменения спина частиц 8 [20]. Образец закрепляют в держателе, установленном в центре гониометра 12, позволяющего осуществлять юстировку образца поворотами вокруг трех взаимно перпендикулярных осей. Измерение картины отражаемого от образца нейтронного излучения осуществляют с помощью детектора “Гелий-18” 15, размещенного в блоке защиты из борированного полиэтилена и кадмия. Для проведения юстировки и уменьшения фона незеркально рассеиваемых на образце нейтронов перед детектором установлена управляемая диафрагма детектора 14, сечение которой можно варьировать в пределах 0.05–17.10 мм. Управление всеми узлами рефлектметра осуществляют с помощью программного комплекса.

В качестве эталонного образца для измерений был выбран зеркальный монохроматор, структура которого представляет собой 60 пар слоев NiMo и Ti толщиной 60 Å каждый, нанесенных на стеклянную подложку. Образец изготовлен на напылительной установке “Луна” (НИЦ “КИ” — ПИЯФ). Размер образца составляет 80 × 100 × 2.5 мм. После изготовления образец был аттестован с помощью метода рентгеновской рефлектометрии с помощью рентгеновского

комплекса Rigaku SmartLab (излучение CuK_α). На рис. 7 приведены экспериментальная (символы) и расчетная (сплошная линия) зависимости коэффициента отражения рентгеновского излучения от образца.

Для проведения нейтронных измерений с помощью системы диафрагм был сформирован пучок шириной 0.2 и высотой 30 мм, угловая расходимость падающего пучка в горизонтальной плоскости составила 0.01° (0.17 мрад). Для подавления фона незеркально рассеиваемых нейтронов перед детектором установили дополнительную диафрагму шириной 0.25 и высотой 70 мм. Юстировку образца осуществляли путем перемещения перпендикулярно пучку и вращением вокруг вертикальной оси. На рис. 8 представлены экспериментальная (символы) и расчетная (сплошная линия) зависимости коэффициента отражения нейтронов.

Параметры эталонного образца, полученные из данных рентгеновской и нейтронной рефлектометрии, даны в табл. 1. Как видно из сравнения данных, величины толщины слоев исследованной периодической системы, полученные двумя методами, хорошо согласуются между собой. Различие

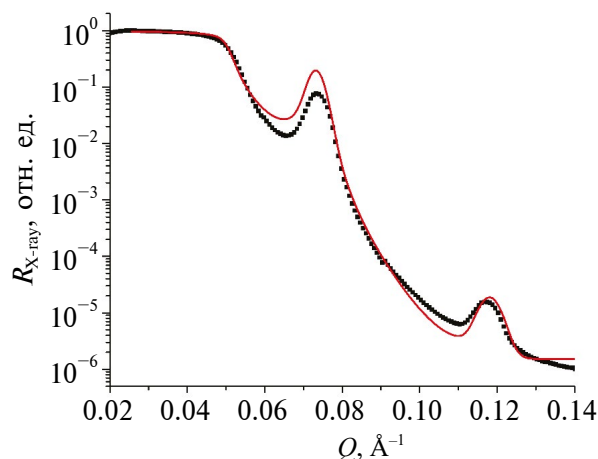


Рис. 7. Зависимость коэффициента отражения рентгеновского излучения $R_{X\text{-ray}}$ образца NiMo/Ti от величины переданного импульса Q . Точками отмечены экспериментальные данные, сплошной кривой — результат аппроксимации.

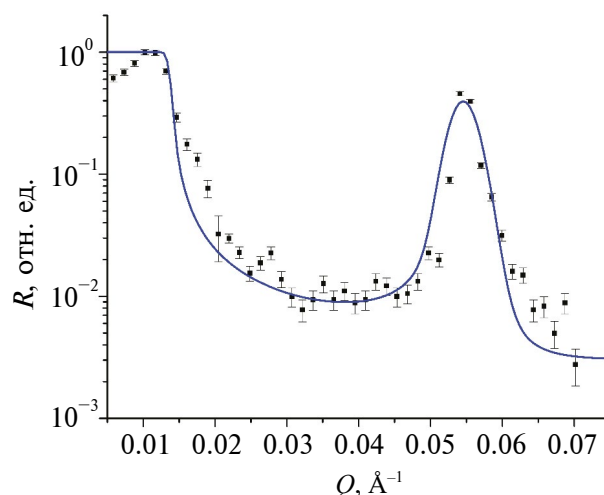


Рис. 8. Зависимость коэффициента отражения нейтронов R образца NiMo/Ti от величины переданного импульса Q . Точками отмечены экспериментальные данные, сплошной кривой — результат аппроксимации.

Таблица 1. Параметры периодической структуры образца NiMo/Ti по данным рентгеновской (I) и нейтронной (II) рефлектометрии

Слой	Метод	Толщина слоя, Å	Шероховатость, Å
NiMo	II	58 ± 2	20 ± 2
	I	58 ± 1	25 ± 3
Ti	II	59 ± 2	18 ± 2
	I	60 ± 1	26 ± 3

в величинах шероховатости, полученных по данным нейтронной и рентгеновской рефлектометрии, объясняется тем, что рентгеновские лучи проникают на значительно меньшую глубину в образец из-за высокого поглощения. Соответственно, метод рентгеновской рефлектометрии дает информацию о шероховатости границ самых верхних слоев образца, которые обычно имеют наибольшую шероховатость. В то же время поглощение нейтронов в образце практически отсутствует, поэтому в этом случае мы получаем информацию об усредненной шероховатости всех границ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На рефлектометре ТНР проведено измерения образца нейтронного суперзеркала Ni/Ti. Экспериментально определенный параметр суперзеркала $m = 2.56$ был близок к его расчетному значению при напылении $m = 2.5$. Продемонстрирована возможность использования рефлектометра ТНР,

построенного в рамках создания приборной базы реакторного комплекса “ПИК”, для исследования нейтронно-оптических образцов.

На рефлектометре NERO-2 были определены параметры периодической многослойной структуры образца NiMo/Ti. Совпадение параметров структуры, полученных с использованием рефлектометрии нейтронов и рентгеновского излучения, свидетельствует о достоверности результатов и корректной работе нового нейтронного рефлектометра NERO-2.

БЛАГДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность своим коллегам А.В. Васильеву, А.В. Гартвику, Д.С. Головастову, С.И. Калинину, М.Р. Колхидашвили, Е.Н. Медведеву, А.О. Полюшкину, А.В. Сизову, А.А. Сумбатьяну и А.П. Карабцу за помощь при создании нейтронных рефлектометров ТНР и NERO-2 и при измерениях, проводимых на них.

Авторы благодарят также А.И. Зайцеву за критические замечания по статье.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01186 “Разработка и исследование композитных материалов с повышенными характеристиками по радиационной защите”).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боднарчук В.И., Булкин А.П., Кравцов Е.А., Плешанов Н.К., Сыромятников В.Г., Ульянов В.А. // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 1. С. 57.
<https://www.doi.org/10.31857/S0023476122010040>
2. Penfold J., Thomas R.K. // J. Phys.: Condensed Matter. 1990. V. 2. P. 1369.
3. Никитенко Ю.В., Сыромятников В.Г. Рефлектометрия поляризованных нейтронов. М.: Физматлит, 2013. 224 с.
4. Fitzsimmons M.R., Shuller I.K. // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 350. P. 199.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.09.028>
5. Zabel H., Theis-Bröhl K., Toperverg B.P. // The Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials, V. 3: Novel Techniques / Ed. Kronmüller H., Parkin S.P.S. N.Y.: Wiley, 2007. P. 1237.
<https://doi.org/10.1002/9780470022184.hmm303>
6. Felcher G.P. Neutron reflection as a probe of surface magnetism. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. P. 1595.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.1595>
7. Campbell R.A., Wacklin H.P., Sutton I., Cubitt R., Fragneto G. // Eur. Phys. J. Plus. 2011. V. 126. P. 107.
<https://www.doi.org/10.1140/epjp/i2011-11107-8>
8. Aksenov V.L., Jernenkov K.N., Kozhevnikov S.V., Lauter H., Lauter-Pasyuk V., Nikitenko Yu.V., Petrenko A.V. // JINR Comm. 2004. [http://www1.jinr.ru/Preprints/2004/047\(D13-2004-47\).e.pdf](http://www1.jinr.ru/Preprints/2004/047(D13-2004-47).e.pdf)
9. Авдеев М.В., Боднарчук В.И., Петренко В.И., Гапон И.В., Томчук А.В., Нагорный А.В., Ульянов В.А., Булавин Л.А., Аksenov В.Л. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 1014.
<https://doi.org/10.7868/S0023476117060029>
10. Aksenov V.L., Korneev D.A., Chernenko L.P. The time-of-flight four-beam neutron reflectometer REFLEX at the high flux pulsed reactor IBR-2: some polarized neutron reflectometry applications. // Proc. SPIE “Neutron Optical Device and Applications”. 1992. V. 1738. P. 335.
<https://doi.org/10.1117/12.130643>
11. Li X., Huang Ch., Wang Y., Chen B., Sun G., Liu Y., Gong J., Kang W., Liu H. // Eur. Phys. J. Plus. 2016. V. 131. P. 407.
<https://doi.org/10.1140/epjp/i2016-16407-9>
12. Mattauch S., Koutsioubas A., Pütter S. // J. Large-Scale Research Facilities. 2015. V. 1. P. A8.
<https://www.doi.org/10.17815/jlsrf-1-29>
13. Bottyán L., Merkel D.G., Nagy B., Füzi J., Sajti Sz., Deák L., Endrőczy G., Petrenko A.V., Major J. // Rev. Sci. Instrum. 2013. V. 84. P. 015112.
<https://www.doi.org/10.1063/1.4770129>
14. Devishvili A., Zhernenkov K., Dennison A.J.C., Toperverg B.P., Wolff M., Hjörvarsson B., Zabel H. // Rev. Sci. Instrum. 2023. V. 84. P. 025112.
15. Saerbeck Th., Cubitt R., Wildes A., Manzin G., Andersen K.H., Gutfreund Ph. // J. Appl. Cryst. 2018. V. 51. P. 249.
<https://doi.org/10.1107/S160057671800239X>
16. Clemens D., Gross P., Keller P., Schlumpf N., Koennecke M. // Physica B. 2000. V. 276–278. P. 140.
17. Syromyatnikov V.G., Pleshanov N.K., Pusenkov V.M., Schebetov A.F., Ul'yanov V.A., Kasman Ya.A., Khakhalin S.I., Kolkhidashvili M.R., Slyusar V.N., Sumbatyan A.A. Four-modes neutron reflectometer NR-4M. // Preprint PNPI. Gatchina. 2005. № 2619. 47 P.
18. Mezei F. // Comm. Phys. 1976. V. 1. P. 81.
19. Böni P. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2008. V. 586. Iss. 1. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1016/J.NIMA.2007.11.059>
20. Grigoriev S.V., Runov V.V., Okorokov A.I. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1997. V. 384. Iss. 2–3. P. 451.
21. Solina D., Lott D., Tietze U., Frank O., Leiner V., Schreyer A. // Physica B. 2006. V. 385–386. P. 1167.
<https://www.doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.401>
22. Schebetov A. // Neutron News. 1998. V. 9. Iss. 3. P. 35.
<https://www.doi.org/10.1080/10448639808233462>
23. Chetverikov Y.O., Bykov A.A., Krotov A.V., Mistonov A.A., Murashev M.M., Smirnov I.V., Tarnavich V.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2023. V. 1055. P. 168406.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2023.168406>
24. Xie L., Chen X., Fang L., Sun G., Xie Ch., Chen B., Li H., Ulyanov V.A., Solovei V.A., Kolkhidashvili M.R., Bulkin A.P., Kalinin S.I., Wang Y., Wang X. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2019. V. 915. P. 31.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2018.10.002>
25. Schebetov A.F., Metelev S.V., Peskov B.G., Pleshanov N.K., Pusenkov V.M., Syromyatnikov V.G., Ul'yanov V.A., Kraan W.H., de Vroege C.F., Rekveldt M.Th. // Physica B. 2003. V. 335. P. 223.
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(03\)00242-4](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(03)00242-4)

First Measurements at Neutron Reflectometers TNR and NERO-2

M. V. Dyachkov^{1, *}, V. A. Matveev^{1, **}, V. G. Syromyatnikov^{1, 2, ***},
V. V. Tarnavich¹, V. A. Ulyanov¹

¹National Research Centre “Kurchatov Institute” — Petersburg Institute of Nuclear Research, Gatchina, 188300 Russia

²Faculty of Physics, Saint Petersburg University, Peterhof, Saint Petersburg, 198504 Russia

*e-mail: dyachkov_mv@pnpi.nrcki.ru

**e-mail: matveev_va@pnpi.nrcki.ru

***e-mail: syromyatnikov_vg@pnpi.nrcki.ru

Paper briefly describes the main units of TNR and NERO-2 neutron reflectometers installed in the hall of horizontal experimental channels of the new high flux PIK-reactor (NRC “Kurchatov Institute”— PNPI) as part of the program for commissioning the first five stations of the instrument base of this reactor. TNR and NERO-2 neutron reflectometers are designed for conducting studies of the magnetic and non-magnetic multilayer nanostructures, including certification of neutron-optical elements for the neutron stations. The TNR has the ability to work in measurement modes with “white” unpolarized/polarized beams and with monochromatic unpolarized/polarized neutron beams (wavelengths from 0.09 to 0.5 nm). NERO-2 is a high-resolution reflectometer with a fixed wavelength and the ability to work with both non-polarized and polarized monochromatic beams. The paper discusses the results of the first measurements of neutron-optical samples on a glass substrates carried out on TNR and NERO-2 reflectometers at the start of the PIK reactor at a power of 7 MW. Measurements were carried out on TNR with a supermirror, which is an aperiodic multilayer nanosystem of 171 pairs of alternating Ni and Ti layers ($m = 2.5$). On NERO-2, measurements were carried out with a mirror monochromator, which is a periodic multilayer nanosystem of 60 pairs of alternating NiMo and Ti layers with a thickness of 60 Å each.

Keywords: neutron reflectometry, time-of-flight method, polarized neutrons, periodic multilayer nanostructure (monochromator), aperiodic multilayer nanostructure (supermirror).

УДК 539.1.074

ЭЛЕКТРОНИКА ДЛЯ ДЕТЕКТОРОВ ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ НА ОСНОВЕ СЦИНТИЛЛЯТОРА ZnS(Ag)/LiF

© 2024 г. В. Н. Марин^{а, б, *}, Д. Н. Трунов^{а, б}, В. С. Литвин^{а, с},
Р. А. Садыков^а, Е. В. Алтынбаев^б

^аИнститут ядерных исследований РАН, Москва, 117312 Россия

^бНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт” — Петербургский институт ядерной физики, Гатчина, 188300 Россия

^сФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 117312 Россия

*e-mail: marin@inr.ru

Поступила в редакцию 28.01.2024 г.

После доработки 16.03.2024 г.

Принята к публикации 16.03.2024 г.

Разработанные в ИЯИ РАН сцинтилляционные детекторы нейтронов на основе ZnS(Ag)/LiF, твердотельных фотоумножителей и световода из органического стекла успешно применяют в нейтронографических установках ИЯИ РАН как замену стандартных счетчиков на основе гелий-3. В этих детекторах используют световоды с диффузным отражением, что позволяет многократно увеличить регистрируемый сигнал (до 95 фотоэлектронов) по сравнению с детекторами, использующими в качестве световода спектросмещающие волокна. В работе описаны два вида схем смещения для работы с кремниевыми фотоумножителями. Предложен метод динамического смещения кремниевых фотоумножителей, который позволяет уменьшить их время восстановления и увеличить загрузочную способность детекторов нейтронов в восемь раз. Проведено моделирование и сравнение двух видов предусилителей, показано увеличение загрузочной способности. Использование новой электроники позволяет повысить загрузочную способность детекторов до 400 кГц. Разработана и описана схема цифрового управления порогами предусилителей. Разработана новая система сбора данных для времяпролетных нейтронографических установок на 80 детекторов.

Ключевые слова: сцинтилляционный детектор нейтронов, загрузочная способность, времяпролетная система сбора данных.

DOI: 10.31857/S1028096024080038, EDN: ELSBRF

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в большинстве ведущих нейтронных центров мира активно ведут разработку и внедрение сцинтилляционных детекторов тепловых нейтронов как альтернативы газонаполненным с ³He [1, 2]. Наиболее распространенными сцинтилляторами для регистрации тепловых нейтронов является ZnS(Ag) с конвертером LiF, благодаря максимальному среди сцинтилляторов световыходу — до 1.6×10^5 фотонов на один нейтрон, высокой эффективности поглощения — до 45% (для нейтронов с длиной волны излучения 1.8 Å) [3]. Кроме того, световыход ZnS(Ag) имеет как быстрые компоненты, соответствующие легким

частицам, в т.ч. гамма-квантам, так и медленные от заряженных частиц — до 1 мкс, что позволяет разделять их сцинтилляции от гамма-квантов и нейтронов [1, 4]. Для разделения компонент можно применять схемы с дискриминацией по длительности импульса [1, 5], однако в работе [6] использовали более простую схему с интегрирующим усилителем (время интегрирования 1 мкс) и пороговым дискриминатором. Сегодня в качестве фотодетекторов все чаще применяют твердотельные кремниевые фотоумножители (SiPM) [7, 8]. Для сбора света и транспортировки его к фотодетектору можно применять различные световоды, фотоны [9], а также спектросмещающие волокна (WLS) [1, 5, 10–14]. Последним на-

ходят широкое применение, т.к. спектросмещающие волокна позволяют вынести фотодетекторы из пучка нейтронов, увеличивая таким образом их срок службы, изготавливать многослойные, а также одно- и двухкоординатные детекторы [10–14]. Однако использование спектросмещающих волокон имеет и свои недостатки: низкий процент передачи падающих на них фотонов, как правило, не более 5% [15], что в итоге приводит к слабым (единицы фотоэлектронов) сигналам, регистрируемым фотодетекторами [1]. В разработках в работах [6, 16] схеме использован световод из оргстекла с диффузным отражением, сцинтилляционные экраны ZnS(Ag)/LiF и твердотельные фотоумножители.

Использование световода из оргстекла вместо спектросмещающих волокон позволило увеличить сбор излучения, т.к. отсутствуют потери при переизлучении, а основные потери связаны с поглощением фотонов в объеме световода и зависят от длины и коэффициента пропускания оргстекла.

СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ ДЕТЕКТОР ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ

Основной задачей разработки сцинтилляционного детектора тепловых нейтронов являлось создание детектора, по размеру и эффективности аналогичного гелиевым счетчикам “СНМ-16” и “СНМ-17”, без использования спектросмещающих волокон и фотоэлектронных умножителей (ФЭУ). Схема детектора представлена на рис. 1. В качестве сцинтиллятора используется ZnS(Ag)/LiF производства фирмы Applited Scintillation Technology толщиной 0.45 мм с соотношением содержания ZnS и LiF 2:1 с эффективностью поглощения тепловых нейтронов 42% [17]. Для увеличения эффективности счетчика сцинтиллятор располагали на двух противоположных сторонах световода. Свет из сцинтиллятора 4 транспортируется световодом из полиметилметакрилата (оргстекла) 1 и поступает на два кремниевых фотоумножителя 2, которые размещены на общей плате 5. Поскольку размер чувствительной области фотодиода в несколько раз меньше ширины световода, на плоской части световода используют фокусирующие линзы 3 (типа “рыбий глаз”), образованные сферическим углублением в теле световода с оптической плотностью 1.5 и оптическим клеем с оптической плотностью 1.6, собирающие свет на кремниевые фотоумножители [6]. Данный метод позволяет собрать вдвое больше света, чем использование светособирающих призм, которое было применено в первом варианте счетчика [16].

Во время тестовых измерений источником нейтронов служил радиоизотоп ^{252}Cf (НК252М11) с парафиновым замедлителем. Зарядовые спектры, полученные детектором, при облучении тепловыми нейтронами, приведены на рис. 2. Максимум спектра соответствует 95 фотоэлектронам. Калибровку проводили по темновым шумам кремниевого фотоумножителя. В качестве детектора, с которым проводили сравнение, использовали пропорциональный счетчик “Гелий-3” высокого давления (8 атм. ^3He) фирмы “Консенсус”. Из соотношения счетов гелиевого и сцинтилляционного счетчиков, с учетом их чувствительных площадей, получена относительная эффективность сцинтилляционного счетчика, равная 74%. Исходя из давления гелия-3 в счетчике-образце, указанного в паспорте прибора, эффективность сцинтилляционного счетчика можно считать равной 80% при длине волны излучения 1.8 Å. Соответственно, абсолютную эффективность сцинтилляционного счетчика можно оценить, как 60% [6].

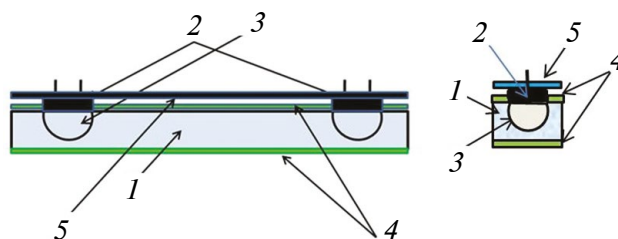


Рис. 1. Конструкция сцинтилляционного детектора тепловых нейтронов (вид спереди и сбоку): световод из органического стекла или полистирола (1); лавинные диоды кремниевого фотоумножителя (2); оптические линзы, имплементированные в световод (3); сцинтиллятор ZnS(Ag)/LiF (4); плата крепления кремниевых фотоумножителей (5).

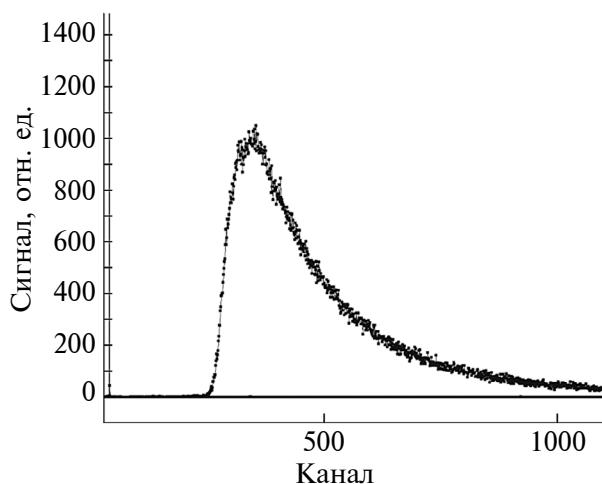


Рис. 2. Зарядовый спектр счетчика при облучении нейтронами.

СХЕМА ДИНАМИЧЕСКОГО СМЕЩЕНИЯ

Применение сцинтиллятора $\text{ZnS(Ag)}/6\text{LiF}$ в детекторе предполагает применение интегрирующего усилителя для сбора света от сцинтиллятора и получения удовлетворительного выходного сигнала с соотношением сигнал-шум 4/1. Мы применили усилитель с временем интегрирования 1 мкс для подавления “быстрой” компоненты от гамма-квантов. При тестировании счетчиков загрузочная способность сцинтилляционного детектора оказалась существенно ниже. При анализе этой ситуации рассматривали сцинтиллятор, кремниевый фотоумножитель и формирователь в совокупности. На рис. 3 приведена стандартная схема смещения кремниевое фотоумножителя в сцинтилляционном счетчике тепловых нейтронов [16].

Рассмотрим работу счетчика. В исходном состоянии напряжение на конденсаторах $C2$ и $C1$ соответствует напряжению рабочей точки. Через кремниевый фотоумножитель проходит

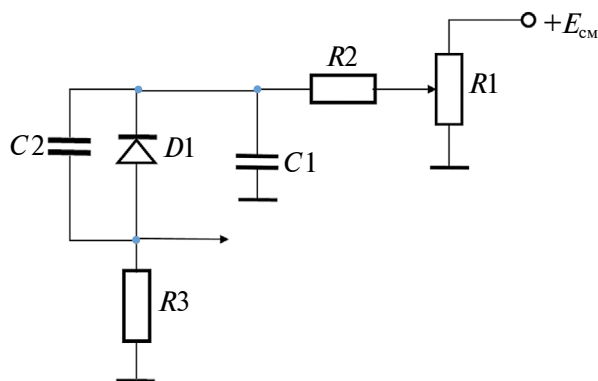


Рис. 3. Стандартная схема смещения детектора: $R1$ — регулятор смещения; $C1$ — накопительный конденсатор; $R2$ — баластный резистор; $R3$ — нагрузочное сопротивление кремниевое фотоумножителя; $C2$ — распределенная емкость кремниевое фотоумножителя (1 нФ); $D1$ — кремниевый фотоумножитель.

темновой ток. При попадании вспышки света на фотоумножитель на резисторе $R3$ формируется положительный сигнал. На формирователе выставлен порог, при превышении которого на его выходе появляется сформированный импульс, который и регистрируют. Далее следует процесс восстановления кремниевое фотоумножителя. Конденсаторы $C1$ и $C2$ начинают заряжаться через резистор $R2$ с постоянной времени интегрирования $2.7R2(C2 + C1)$. На резисторе $R3$ дифференцирующей цепи $C2$ — $R3$ образуется отрицательный выброс напряжения. Эта цепь возникает при отсутствии тока через кремниевый фотоумножитель. Цепь заряда $R2$ — $(C2 + C1)$ обладает инерционностью и возникает перекомпенсация напряжения рабочей точки, которая затем нивелируется появившемся темновым током кремниевое фотоумножителя. Амплитуда отрицательного выброса напряжения будет тем больше и, соответственно, длительность выброса будет тем больше, чем сильнее разряжен конденсатор кремниевое фотоумножителя. Выброс увеличивает эффективный порог формирователя, и если следующая вспышка произойдет во время выброса, то формирователь не сработает. Следовательно, возникают ошибки счета формирователя. На рис. 4а приведена результат моделирования типичной формы сигнала на кремниевом фотоумножителе [18]: с ростом амплитуды растет длительность выброса (U_k — напряжение срабатывания компаратора, t_b — время перекомпенсации).

В предложенном варианте схемы смещения вместо резистора $R2$ включен транзистор $T1$ с функцией жесткого контроля напряжения рабочей точки кремниевое фотоумножителя $U_{p.t.}$ (рис. 5). Резистор $R1$ задает напряжение рабочей точки кремниевое фотоумножителя. Резистор $R2$ задает ток заряда конденсаторов $C2$ и $C3$. При регистрации фотонов кремниевым фотоумножителем на резисторе $R4$ формируется положительный

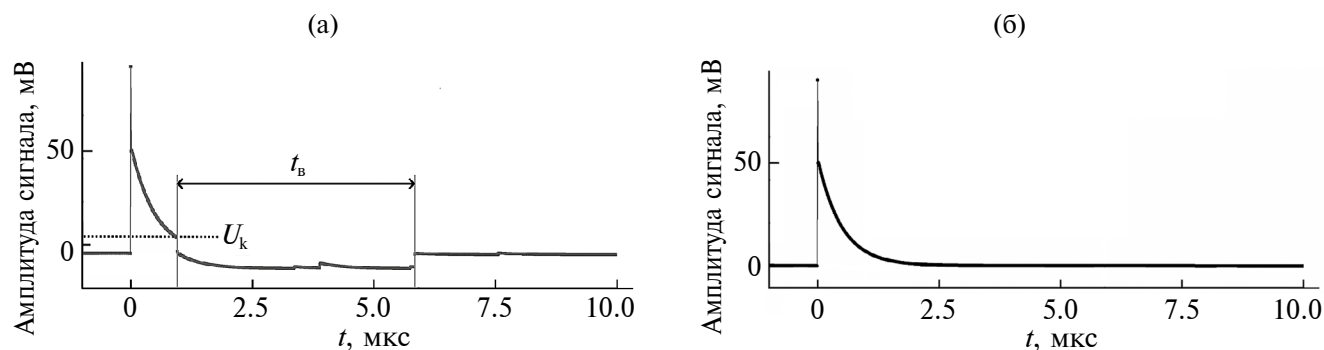


Рис. 4. Результат моделирования формы сигнала на стандартном кремниевом фотоумножителе (а) и на выходе цепи с динамическим смещением (б) [18]. U_k — напряжение срабатывания компаратора, t_b — время перекомпенсации.

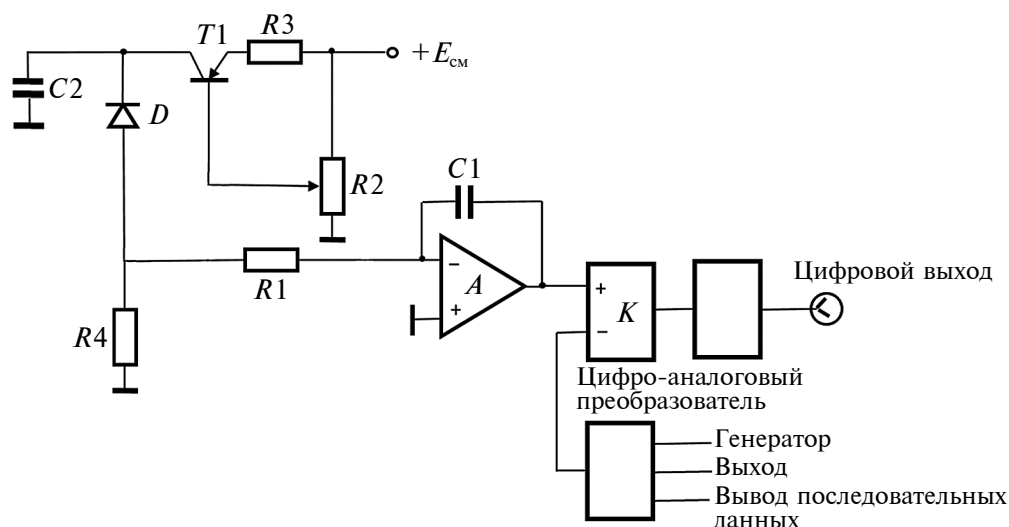


Рис. 5. Структурная схема разработанного усилителя–формирователя.

сигнал. После регистрации фотонов зарядка ячеек фотоумножителя происходит по линейному закону, а не логарифмическому и, следовательно, за гораздо меньшее время (менее 200 нс). Расчет времени зарядки конденсатора T можно выполнить по формулам (1) и (2):

$$T = \frac{(C1 + C2)U_{\text{р.т.}}}{I_{\text{зар}}}, \quad (1)$$

$$I_{\text{зар}} = \frac{E_{\text{см}} - (U_{\text{р.т.}} + 0.7V)}{R2}, \quad (2)$$

где $I_{\text{зар}}$ — ток заряда конденсатора; $E_{\text{см}}$ — напряжение смещения кремниевого фотоумножителя, заведомо большее, чем напряжение рабочей точки на 15%. Это напряжение, общее для всех каналов прибора. При достижении на конденсаторе напряжения, заданного резистором $R1$, напряжение на коллекторе транзистора $T1$ сравняется с напряжением на базе — транзистор закрывается (выполняется функция ключа) и заряд конденсаторов $C2$ и $C1$ прекращается. Резистор $R3$ служит для задания тока заряда конденсатора $C2$. Перекомпенсации напряжения не возникает, поэтому положительного выброса на выходе интегратора также не возникает. Это дает уменьшение времени восстановления с 0.67 до 0.25 мкс и увеличение нагрузочной способности сцинтилляционного счетчика. Мертвое время счетчика сокращается с 10 мкс до 2 мкс, что очень актуально при больших потоках тепловых нейтронов. На рис. 4б показан результат моделирования [18] формы сигнала на выходе цепи динамического смещения.

ТЕСТИРОВАНИЕ ДЕТЕКТОРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ СХЕМАМИ СМЕЩЕНИЯ

Тестирование проводили на источнике “РАДЭКС” ИЯИ РАН [18]. Сцинтилляционный счетчик тепловых нейтронов ставили на пучок тепловых нейтронов, рассеянных на ванадии. Подключали по очереди схемы со стандартным смещением кремниевого фотоумножителя и с рассмотренной выше конфигурацией (динамическим смещением). При измерении применяли времяпролетную методику. Усовершенствованная схема смещения позволила резко сократить время восстановления кремниевого фотоумножителя и увеличить нагрузочную способность до 400 кГц (без интегратора).

На рис. 6 приведены осциллограммы, полученные при использовании стандартной схемы смещения кремниевого фотоумножителя и новой схемы. В сравнительных тестах использованы детекторы на основе кремниевого фотоумножителя Sensl microfc-30035-smt. Сигналы с устройств снимали и обрабатывались с помощью аналогово-цифрового преобразователя DT5720 фирмы CAEN, после использования интегрирующего усилителя. Видно, что при использовании стандартной схемы смещения импульс имеет положительный выброс длительностью более 10 мкс, тогда как с динамическим смещением такой выброс отсутствует.

Поэтому для детекторов нейтронов за основу усилителя-формирователя был выбран вариант кремниевого фотоумножителя с динамическим смещением. Схема формирователя включает в себя управляемый генератор тока для питания кремниевого фотоумножителя, интегрирующего усилителя, аналогового компаратора, выходного

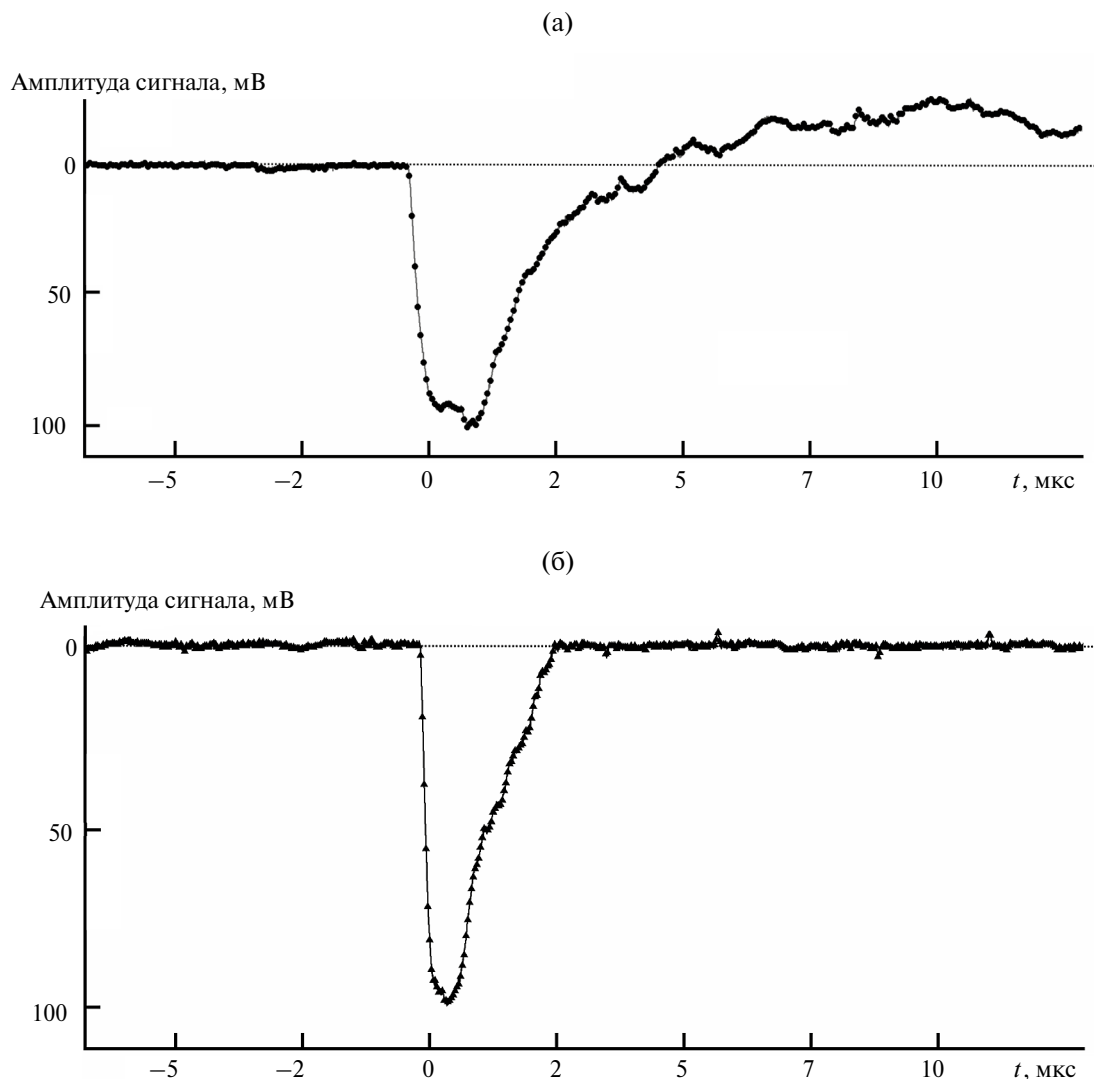


Рис. 6. Сигналы, полученные от детекторов со стандартной (а) и динамической (б) схемами смещения кремниевых фотоумножителей.

формирователя и цифро-аналогового преобразователя для задания порога компаратора. Задание рабочей точки кремниевых фотоумножителей осуществлено с помощью резистора $R2$. Во время формирования импульсного сигнала со сцинтилляционного счетчика напряжение на катодах счетчиков становится равным напряжению, заданному на резисторе $R2$, и дозаряжается до напряжения рабочей точки, после чего генератор тока закрывается. Счетчик готов к приему очередного сигнала от нейтрона. Аналоговый сигнал с анодов кремниевых фотоумножителей поступает на интегрирующий усилитель, с выхода которого приходит на положительный вход аналогового компаратора. На отрицательный вход компаратора подается напряжение порога. Напряжение порога формируется цифро-анало-

говым преобразователем на основе цифрового резистора. Превышение сигнала над порогом запускает выходной формирователь.

Для времяпролетного дифрактометра «СФЕРА», который создают в ИЯИ РАН, была разработана новая система регистрации для работы на импульсном источнике «РАДЭКС». Блок-схема системы регистрации представлена на рис. 7. Каждый детектор имеет независимый предусилитель, который связан с контроллером порогов с помощью последовательного периферийного интерфейса (Serial Peripheral Interface, SPI) и управляется командами по сетевой шине контроллера (CANBUS). Контроллер порогов основан на микроконтроллере ATMEGA2560 со специальным программным обеспечением

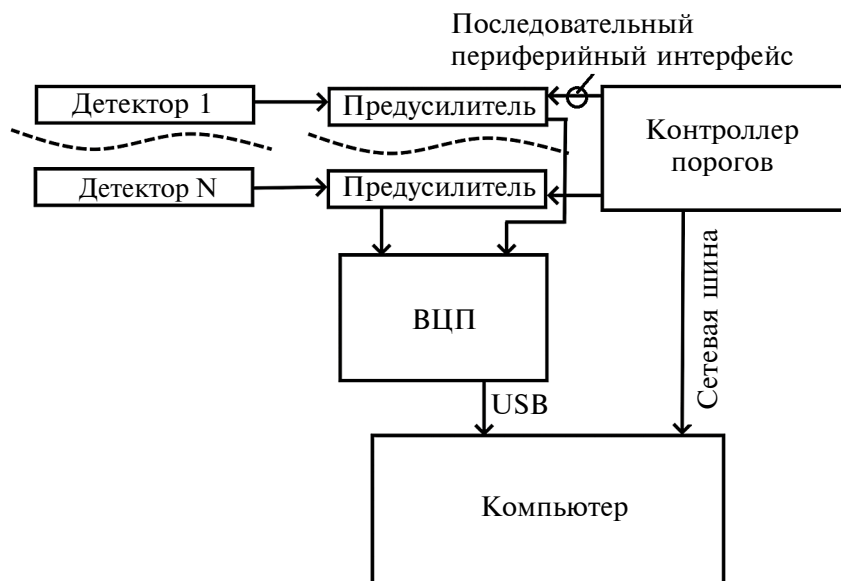


Рис. 7. Система регистрации и управления дифрактометра “СФЕРА”.

(ПО) [19]. Сигнальные выходы от детекторов поступают на многоканальный время-цифровой преобразователь (ВЦП), который основан на программируемой логической интегральной схеме (ПЛИС) Xilinx XC7K325 и имеет 80 независимых каналов [20]. Алгоритм считывания информации следующий. Программируют пороги, величину кванта времени, задержку сигнала “строб” в ВЦП. Система готова к работе. Сигнал “строб” обозначает старт начала измерения нейтронного времяпролетного спектра. После прихода сигнала “строб” от ускорителя или прерывателя нейтронного пучка запускается многоканальный ВЦП на измерение времени пролета, т.е. интервалов между сигналом “строб” и сигналами “стоп” от счетчиков. Полученные данные поступают на компьютер через интерфейс USB.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная схема усилителя-формирователя с динамической схемой смещения позволяет увеличить нагрузочную способность сцинтилляционных счетчиков нейтронов с твердотельными фотоумножителями в 8 раз до 400 кГц. Данную схему можно применить в любых детекторах, использующих кремниевые фотоумножители. Также разработана система регистрации для нейтронного времяпролетного дифрактометра на 80 каналов (с возможностью расширения путем добавления блоков ВЦП) с управлением и передачей данных на компьютер по шине с интерфейсом USB. Система имеет индивидуальную для каждого канала автоматическую подстройку порогов

дискриминатора. Данную систему также можно использовать на нейтронографических установках как монохроматических, так и времяпролетных, с большим числом точечных детекторов нейтронов. На схему предусилителя с динамическим смещением кремниевых фотоумножителей получен патент на изобретение № RU2782417 [21].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты получены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-10-2021-115 от 13 октября 2021 г., внутренний номер 15. СИН.21.0021).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuzmin E.S. // Instrum. Experimental Tech. 2008. V. 51. № 5. P. 639.
2. Cieřlak M.J., Gamage K.A., Glover R. // Crystals. 2019. V. 9. P. 480.
<https://www.doi.org/10.3390/cryst9090480>
3. Gnezdilov I.I., Dedenko G.L., Ibragimov R.F., Idalov V.A., Kadilin V.V., Kaplun A.A., Klemetiev A.V., Mukhin V.I., Taraskin A.A., Turin E.M., Zaripov R.N. // Phys. Procedia. 2015. V. 74. P. 199.
<https://www.doi.org/10.1016/j.phpro.2015.09.192.4>
4. Бушама Л., Громушкин Д.М., Дмитриева А.Н. // Ученые записки физического факультета Московского университета. 2018. № 4. С. 1840202.
5. Stoykov A. Mosset J.-B., Greuter U., Hildebrandt M.,

- Schlumpf N.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2015. V. 787. P. 361.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2015.01.076>
6. *Марин В.Н., Садыков Р.А., Трунов Д.Н., Литвин В.С., Аксенов С.Н.* // Приборы и техника эксперимента. 2018. № 1. С. 5.
<https://www.doi.org/10.7868/S003281621801007X>
 7. *Yu Q., Tang B., Huang Ch., Wei Y., Chen Sh., Qiu L., Wang X., Xu H., Sun Zh., Wei G., Tang M.* // Nucl. Engineer. Technol. 2022. V. 54. Iss. 3. P. 1030.
<https://www.doi.org/10.1016/j.net.2021.09.014>
 8. *Cates J.W., Steele J., Balajithy J., Negut V., Hausladen P., Zioc K.* // Sensors. 2022. V. 22. P. 3553.
<https://www.doi.org/10.3390/s22093553>
 9. *Недорезов В.Г., Беляев А.Д., Игнатов А.С., Литвин В.С.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 2009. № 2. С. 125.
 10. *McKnight T.K., Czirr J.B., Littrell K.* // Nucl. Instrum. Meth. A. 2008. V. 586, P. 246.
 11. *Pritchard K., Osovizky A., Ziegler J., Binkley E., Tsai P., Hadad N., Jackson M., Hurlbut C., Baltic G.M., Majkrzak C.F., Maliszewskyj N.C.* // IEEE Trans Nucl. Sci. 2020. V. 67. Iss. 1. P. 414.
<https://www.doi.org/10.1109/TNS.2019.2953875>
 12. *Nakamura T.* // JINST. 2017 V. 12. P. C12025.
<https://www.doi.org/10.1088/1748-0221/12/12/C12025>
 13. *Stowell P.* // JINST. 2021 V. 16 P. 11039.
<https://www.doi.org/10.1088/1748-0221/16/11/P11039>
 14. *Pritchard K., Osovizky A., Ziegler J., Binkley E., Tsai P., Hadad N., Jackson M., Hurlbut C., Baltic G.M., Majkrzak C.F., Maliszewskyj N.C.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2021 V. 68. Iss. 7. P. 1519.
<https://www.doi.org/10.1109/TNS.2021.3091008>
 15. *Харжеев Ю.Н.* // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2015. Т. 46. № 4. С. 1227.
 16. *Марин В.Н.* // Письма в журнал технической физики. 2015. Т. 41. № 18. С. 96.
 17. *Gnezdilov I.I., Dedenko G., Ibragimov R.F., Idalov V.A., Kadilin V., Kaplun A., Klemetiev A.V., Mukhin V.I., Taraskin A.A., Turin E., Zaripov R.N.* // Physics Procedia. 2015. V. 74. P. 199.
<https://www.doi.org/10.1016/j.phpro.2015.09.192>
 18. *Acerbi F., Gundacker S.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2015. V. 923.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2018.11.118>
 19. А.с. № 2022664139 (РФ). Программа модуля микроконтроллера для управления и настройки предусилителей детектора СФЕРА (Sphere detector control). / Институт ядерных исследований РАН. Трунов Д.Н. // 25.07.2022.
 20. А.с. № 2022664140 (РФ). Программа ПЛИС модуля для регистрации и накопления импульсов с детекторов ионизирующих излучений (Fast impulse counts 16). / Институт ядерных исследований РАН. Трунов Д.Н. // 25.07.2022.
 21. Патент. № 2782417 С1 (РФ). Устройство для регистрации излучения. / НИЦ “Курчатовский институт” — ПИЯФ. Трунов Д.Н., Марин В.Н., Алтынбаев Е.В. // 26.10.2022.

Read-Out System for Thermal Neutron Detectors Based on ZnS(Ag)/LiF Scintillator

V. N. Marin^{1,2,*}, D. N. Trunov^{1,2}, V. S. Litvin^{1,3}, R. A. Sadykov¹, E. V. Altynbaev²

¹*Institute for Nuclear Research of the RAS, Moscow, 117312 Russia*

²*National Research Centre “Kurchatov Institute” — Petersburg Institute of Nuclear Research, Gatchina, 188300 Russia*

³*P.N. Lebedev Physical Institute of the RAS, Moscow, 117312 Russia*

*e-mail: marin@inr.ru

Neutron scintillation detectors based on ZnS(Ag)/LiF, solid-state photomultipliers, and an organic glass lightguide developed at INR RAS are successfully used in neutron diffractometers facilities at INR RAS as a replacement for standard counters based on ³He. These detectors use optical lightguide with diffuse reflection, which makes it possible to multiply the recorded signal (up to 95 photoelectrons) in comparison with detectors with wavelength shifting fibers. The paper describes 2 types of types of bias circuit for silicon photomultipliers. A method of dynamic bias has been proposed, which makes it possible to reduce the recovery time of a silicon photomultiplier and 8 times increase the loading capacity of neutron detectors. Simulation and comparison of 2 types of preamplifiers showed an increase in the loading capacity. The new electronics makes it possible to increase the loading capacity of the detectors up to 400 kHz. A circuit for digital control of discrimination thresholds has been developed and described. A new data acquisition system for time-of-flight neutron diffractometers for 80 detectors with the possibility of scaling has also been developed.

Keywords: neutron scintillation detector, loading capacity, time-of-flight data acquisition system.

УДК 538.9:538.945.9:536.483:537.6

РАЗРАБОТКА ВЕКТОРНОГО МАГНИТА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ ДЛЯ РАБОТЫ С ПОЛЯРИЗОВАННЫМИ НЕЙТРОНАМИ

© 2024 г. А. В. Алтынов^а, А. П. Буздавин^а, В. И. Боднарчук^а, В. Д. Жакетов^{а, b, c},
А. В. Петренко^а, М. Д. Проявин^д, А. Н. Черников^{а, d, *}

^аОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

^бМосковский физико-технический институт, Долгопрудный, 141701 Россия

^сМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^дИнститут прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН,
Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: chern@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 12.12.2023 г.

После доработки 20.02.2024 г.

Принята к публикации 20.02.2024

Рефлектометрия поляризованных нейтронов — экспериментальный метод исследования металлических тонких гетерофазных слоистых материалов, полимерных пленок, биологических систем, свободной поверхности жидкости, магнитных жидкостей — требует экспериментального оборудования, включающего в себя специальную магнитную систему. Описанная в настоящей работе магнитная система — векторный магнит — позволит изменять направление магнитного поля в трех направлениях, позволит разместить внутри устройство термостатирования при низких и сверхнизких температурах, и будет иметь апертуру, позволяющую разместить снаружи систему детектирования нейтронов и гамма-квантов. Согласно расчетам, криомагнит позволит прикладывать максимальное поле в вертикальной плоскости до 3 Тл, а в горизонтальной плоскости до 1 Тл. Для изготовления векторного магнита в настоящей работе предложено использовать ленту из высокотемпературного сверхпроводника шириной 4 мм. Криостат с векторным магнитом будет установлен на рефлектометре “РЕМУР” на восьмом канале реактора “ИБР-2”.

Ключевые слова: векторный магнит, высокотемпературный сверхпроводник, сверхнизкие температуры, поляризованные нейтроны, рефлектометрия нейтронов.

DOI: 10.31857/S1028096024080045, EDN: ELRXZR

ВВЕДЕНИЕ

Явлению сверхпроводимости, открытому более столетия назад, в настоящее время находят применение в различных областях энергетики, электротехники и электроники. Несмотря на то, что на сегодняшний день открыто большое количество сверхпроводников, поиск новых сверхпроводящих материалов с заданными свойствами продолжается.

Благодаря ряду свойств тепловых нейтронов, таких как высокая проникающая способность, наличие магнитного момента, высокая изотопная и элементная чувствительность, метод нейтронографии широко применяют в исследованиях

свойств сверхпроводников. Метод практически незаменим при исследовании таких явлений, как эффект Мейснера, сверхпроводящие вихри, их пространственное распределение и взаимодействие с поверхностью, дефектами и т.п. Преимуществом метода является его пространственная чувствительность, которая позволяет эффективно использовать нейтронографию для исследований систем, таких как многослойные гетерофазные и композитные материалы.

Особый интерес представляют тонкие гетерофазные системы со сверхпроводящими и ферромагнитными свойствами, с толщиной слоев в диапазоне 1–1000 Å. Поскольку магнитное поведение сверхпроводников и ферромагнетиков

противоположно, сосуществование двух подсистем с различным магнитным упорядочением в системах приводит к множеству нетривиальных эффектов [1–3]. На данный момент подробно были исследованы [4–6] двухслойные, трехслойные и периодические структуры типа F/S , где F — ферромагнитные элементы Fe, Co, Ni, Gd; S — сверхпроводящий Nb, обладающий наибольшей температурой сверхпроводящего перехода ($T_{sc} \approx 5.5$ К для пленки Nb толщиной 25 нм) среди одноэлементных сверхпроводников. При исследовании систем типа F/S важным вопросом является создание конкуренции двух подсистем с различным магнитным упорядочением, чтобы ферромагнетизм не подавлял сверхпроводимость. Для этого необходимо использовать ферромагнетики с низкими температурами фазовых переходов. Стоит отметить, что некоторые интерметаллиды на основе урана, например, UCoGe и URhGe, имеют крайне низкие значения температуры Кюри $T_{Curie} = 9$ и 2.5 К соответственно [7]. Более того, в них наблюдали переход в сверхпроводящее состояние при $T_{sc} \approx 2.5$ и 0.7 К соответственно. Таким образом, учитывая, что ряд металлов и интерметаллидов имеют температуры фазовых переходов ниже $T = 1.5$ К, а также что при понижении температуры усиливается влияние упорядочения, связанного с состоянием сверхпроводимости, можно заключить, что требуется разработка нового криостата, рассчитанного для работы при соответствующих температурах. Требования к криостату сводятся к достижению минимальной температуры $T = 0.5$ К, максимального значения индукции магнитного поля $B = 3$ Тл, наличию опции регистрации вторичного излучения в виде гамма-квантов и режима работы в замкнутом цикле. Для возможности изменения ориентации внешнего магнитного поля относительно плоскости образца во всех трех возможных направлениях требуется векторный криомагнит. Вращение магнитного поля делает возможным исследование сложных неколлинеарных и некопланарных магнитных систем.

МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Одним из эффективных методов исследования магнетизма является рефлектометрия поляризованных нейтронов, позволяющая получить изотопные и магнитные профили по глубине с разрешением в несколько нм. Развитием метода является применение метода стоячих волн [8–11], что позволило существенно повысить как пространственное разрешение, так и чувствительность к слабому магнитному моменту при исследовании приповерхностных областей

и гетерофазных наносистем. Подобные исследования ранее проводили на спектрометре поляризованных нейтронов (СПН) [12], а в настоящее время выполняют на рефлектометре “РЕМУР”, на реакторе “ИБР-2” [13].

Рефлектометр поляризованных нейтронов “РЕМУР” является одним из наиболее светосильных рефлектометров в мире с потоком поляризованных нейтронов на образце $\Phi = 3 \times 10^5$ нейтрон/(с·см²). Рефлектометр работает по времяпролетному методу с рабочим диапазоном длин волн излучения $\sim 1\text{--}15$ Å и обладает возможностями проведения измерений с полным поляризационным анализом [13]. Особенностью данного рефлектометра является то, что на нем реализован режим регистрации вторичного излучения, возникающего в результате взаимодействия тепловых нейтронов с ядрами вещества изучаемого объекта: заряженных частиц и гамма-квантов. Регистрация вторичного излучения различного типа позволяет определять пространственный профиль отдельных изотопов [14, 15]. На рефлектометре “РЕМУР” проводили низкотемпературные исследования эффектов близости в сверхпроводящих ферромагнитных системах [16–18] и редкоземельных пленках с нетривиальным магнитным упорядочением [19].

МЕТОДИКА

В настоящее время рефлектометр “РЕМУР” оснащен гелиевым криостатом ORANGE50. Криостат дает возможность проводить исследования с поляризованными нейтронами в диапазоне температур от 1.5 до 300 К в магнитном поле с индукцией до 1.8 Тл, направленном параллельно поверхности образца. Большим преимуществом криостата является возможность смены образца без отогрева магнита и частичной разборки криостата (так называемая “холодная загрузка”), что сильно уменьшает время смены образца во время эксперимента. Магнитное поле на образце создают при помощи пары сверхпроводящих катушек Гельмгольца, находящихся при температуре 4.2 К. Чтобы избежать деполяризации нейтронного пучка в рассеянном магнитном поле, создаваемом катушками Гельмгольца, последние имеют асимметричность, позволяющую понизить рассеянное магнитное поле на пути нейтронного пучка. К недостаткам криостата следует отнести необходимость использования жидких азота и гелия, что является трудоемкой и дорогостоящей технологической операцией в условиях работы в экспериментальном зале реактора “ИБР-2”. Также к недостаткам криостата можно отнести невозможность проводить

исследования при температуре ниже 1.5 К. Существующая магнитная система не позволяет изменять направление магнитного поля, а также характеризуется сравнительно небольшим его предельным значением. Проблемой существующего магнита и действующего криостата является малая апертура, что не позволяет разместить близко к образцу гамма-детектор для регистрации вторичного излучения.

ОЖИДАЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Настоящая работа направлена на модернизацию рефлектометра “РЕМУР”, в рамках которой предложено создать следующие узлы. Первый — векторный магнит на основе несимметричных катушек Гельмгольца, который позволит менять индукцию магнитного поля, направленного перпендикулярно движению нейтронов, в диапазоне 0–3 Тл в вертикальном направлении и 0–1 Тл в горизонтальном направлении. Выбранная апертура магнита позволит разместить систему детектирования нейтронов и гамма-квантов. Второй — устройство термостатирования, позволяющее работать как при температурах выше 1.5 К, так и при низких (меньше 1.5 К) и сверхнизких (до 0.5 К, в перспективе — до 0.1 К) температурах.

Применение криокулеров замкнутого цикла как для охлаждения магнита, так и предварительного охлаждения системы термостатирования исключит необходимость использования внешних поставок жидкого гелия.

Мы полагаем, что таким образом будут устранены обозначенные недостатки и проблемы рефлектометра “РЕМУР”.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ КРИОКУЛЕРОВ ЗАМКНУТОГО ЦИКЛА

На ряде спектрометров на реакторе “ИБР-2” (“ДН-6”, “ДН-12”, “ДРВ”, “ФДВР”, “НЕРА”) для охлаждения образцов используют криокулеры замкнутого цикла, накоплен большой опыт их применения. Мы предполагаем, что новый магнит также будет охлаждаться при помощи криокулера замкнутого цикла. Он будет создан с использованием материала с высокотемпературной сверхпроводимостью, который позволит иметь рабочую температуру магнита на уровне 20 К, что существенно упрощает фоновые условия для прохождения нейтронов, так как исключает применение на их пути тепловой “супер-изоляции”, вносящей паразитное рассеяние.

Коллектив разработчиков низкотемпературной техники для спектрометров на реакторе “ИБР-2”

накопил значительный положительный опыт использования материалов с высокотемпературной проводимостью для получения магнитных полей с большим значением индукции [20, 21]. Так, на спектрометре “ДН-12” установлен криостат с магнитом с максимальным вводимым токе 300 А и магнитной индукцией 0.0159 Тл/А на основе высокотемпературного сверхпроводника с охлаждением криокулерами замкнутого цикла. Магнит изготовлен специалистами Научно-экспериментального отдела комплекса спектрометров Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка в сотрудничестве с Институтом электротехники ICPE-SA (Бухарест, Румыния).

ПРОЕКТ ВЕКТОРНОГО МАГНИТА

На рис. 1 представлена схема эксперимента на рефлектометре “РЕМУР”. Указанные на схеме условия формируют требования к размерам и катушкам магнитной системы. Расположение вектора магнитного поля вдоль пучка формирует требование к стойке криостата, которая позволяет вращать криостат и, соответственно, магнит вокруг вертикальной оси на угол 90° .

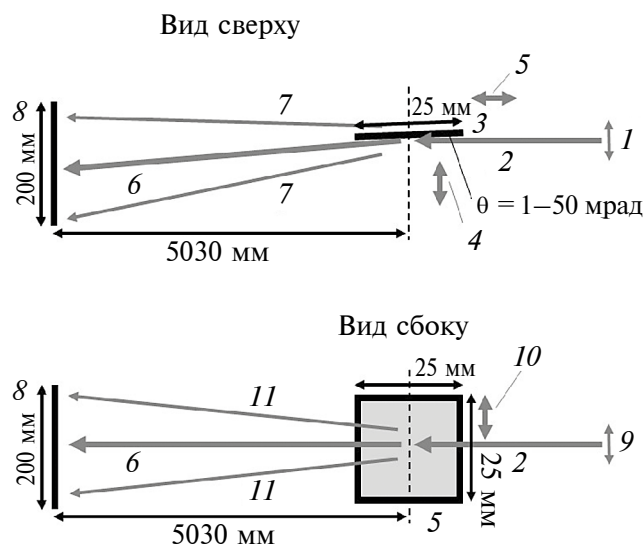


Рис. 1. Схема эксперимента на рефлектометре “РЕМУР”: 1 — горизонтальная апертура пучка шириной 0.1–1 мм, которую регулируют двумя диафрагмами; 2 — падающий пучок нейтронов; 3 — образец; 4 — магнитное поле, приложенное перпендикулярно плоскости образца; 5 — магнитное поле, приложенное в плоскости образца, направленное вдоль нейтронного пучка; 6 — отраженный пучок нейтронов; 7 — рассеянные нейтроны; 8 — позиционно-чувствительный детектор; 9 — вертикальная апертура пучка, около 20 мм, управляется двумя диафрагмами; 10 — магнитное поле, приложенное в плоскости образца, направленное перпендикулярно нейтронному пучку; 11 — рассеянные нейтроны.

Величина индукции магнитного поля в вертикальном направлении — 3 Тл, в горизонтальном направлении — 1 Тл. Это максимально доступные значения магнитного поля, полученные из расчета системы криомагнита. В горизонтальном направлении поле может быть направлено как перпендикулярно движению пучка нейтронов, так и вдоль него. Эти два положения в горизонтальной плоскости можно установить вращением криосистемы вокруг вертикальной оси, положение образца относительно нейтронного пучка в этом случае сохраняется.

Как видно из рис. 1, длина измерительной базы — 5030 мм, окно позиционно-чувствительного детектора — 200 × 200 мм; образец — пластина толщиной 1 мм с площадкой отражения 25 × 25 мм. Эти размеры, а также необходимость коллимации нейтронного пучка и размещения вблизи оптических окон криостата гамма-детектора диаметром до 60 мм определяют апертуру магнитной системы. Другим требованием является несимметричность магнитной системы (пар Гельмгольца), которая необходима для сдвига нулевой точки магнитного поля, появляющейся в такой системе, к одной из катушек относительно оси симметрии магнита. Однако необходимо сохранить однородность магнитного поля на образце около 5%. Необходимые параметры магнитной системы сведены в табл. 1.

Магнитная система состоит из двух отдельных магнитов, расположенных перпендикулярно друг другу. В вертикальном направлении в магните размещена система термостатирования при сверхнизких температурах, на расположение которой отведено отверстие диаметром 104 мм. В горизонтальном направлении открытое рассто-

яние между катушками определяется конструкцией гамма-детектора и равно 122 мм.

Свойства и характеристики сверхпроводника — материала магнита — ограничены источником тока, который дает максимальный ток 120 А. Это ограничение согласуется также с мощностью криокулера на первой ступени, которая должна быть достаточной для получения необходимых температур токопровода, выполненного из высокотемпературного сверхпроводника.

Требованиям магнитной системы отвечает сверхпроводящая лента шириной 4 мм и толщиной 0.055 мм, производимая фирмой “С-инновации” [22]. Основные характеристики ленты приведены в табл. 2 (данные взяты из спецификации на поставляемую ленту).

Расчет параметров катушек векторного магнита

На рис. 2 представлена модель катушки, создающей поле с вертикальным направлением индукции, где показаны две группы обмоток, составляющие пару Гельмгольца. Каждая пара состоит из двух обмоток галетного типа.

Для получения максимальной плотности тока обмотки необходимо наматывать без использования изолирующего слоя. Предположительно, после перехода обмоток в сверхпроводящее состояние после охлаждения, медное покрытие ленты окажется изолятором по отношению к сверхпроводящему слою, и возникнет индуктивная катушка. Такая технология намотки реализована в магнитном криостате на дифрактометре “ДН-12”.

Таблица 1. Параметры магнитной системы

Параметр	Значение
Величина индукции магнитного поля перпендикулярно пучку, в вертикальном направлении	3 Тл
Величина индукции магнитного поля перпендикулярно пучку, в горизонтальном направлении	1 Тл
Величина индукции магнитного поля вдоль пучка	1 Тл
Размеры образца с подложкой	2 мм вдоль пучка, 25 × 25 мм плоскость отражения нейтронов
Апертура падающего пучка	Высота 20 мм, до 1 мм ширина
Апертура рассеянного пучка	Определяется позиционно-чувствительным детектором с окном 200 × 200 мм, расположенным на расстоянии 5030 мм от образца; гамма-детектором на основе германия диаметром 60 мм.

Таблица 2. Характеристики стабилизированного медью сверхпроводника второго поколения, фирмы “С-инновации”, предназначенного для применения в магнитном поле

Характеристика	Значение
Элементный состав сверхпроводника, %	4–20 Ag; 5 Cu; 40 H
Толщина подложки HastelloyC276, мкм	38 ± 3
Ширина образца, мм	4
Толщина серебряного покрытия сверхпроводника, мкм	2 ± 5
Толщина серебряного покрытия подложки, мкм	1.0 ± 0.5
Толщина медного покрытия каждой плоскости, мкм	5 ± 1
Критический диаметр сгиба, мм	≤ 15
Критический ток при температуре 77 К, А	≥ 120
Критический ток при температуре 20 К и индукции магнитного поля 8 Тл, А	≥ 240

На рис. 3 представлена карта магнитного поля этой катушки. Для расчета параметров катушек было принято допущение, что катушка является кольцом с равномерной плотностью тока по сечению. Плотность тока вычисляли как произведение количества витков на силу тока, деленное на сечение кольца. Величина магнитной индукции в каждой точке получали интегрированием магнитной индукции от каждого элементарного кольца с током. Краевые условия задавали ограниченной областью распространения магнитной индукции с принятием ее величины на краях равной нулю. Ограниченная область представляла собой цилиндр радиусом 1000 мм и образующей 2000 мм, в котором по центру располагалась катушка. Полученные основные параметры для вертикальной пары катушек были следующими: ток — 120 А, диаметр первого слоя — 108 мм, верхняя группа обмоток — две двойные

галеты по 297 слоев, нижняя группа обмоток — две двойные галеты по 527 слоев.

Аналогичным образом выполнены расчеты для горизонтальной катушки, основные параметры: ток — 120 А, диаметр первого слоя — 130 мм, левая группа обмоток — две двойные галеты по 473 слоя, правая группа обмоток — две двойные галеты по 310 слоев.

Технология намотки катушки, создающей горизонтальное поле, аналогична вертикальной катушке. На рис. 4 показана карта магнитного поля горизонтальной катушки.

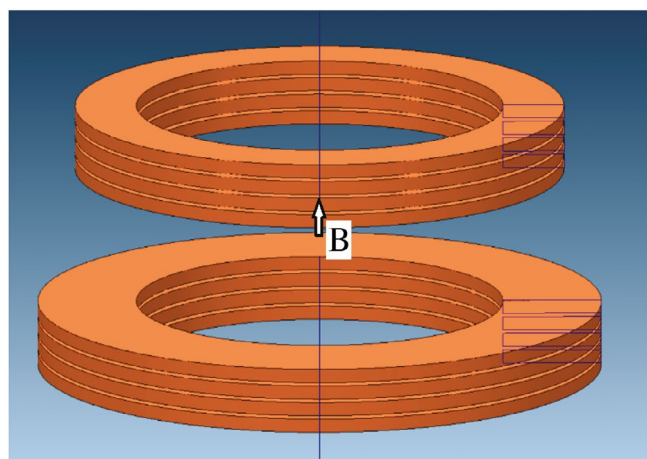


Рис. 2. Модель катушки, создающей вертикальное поле.

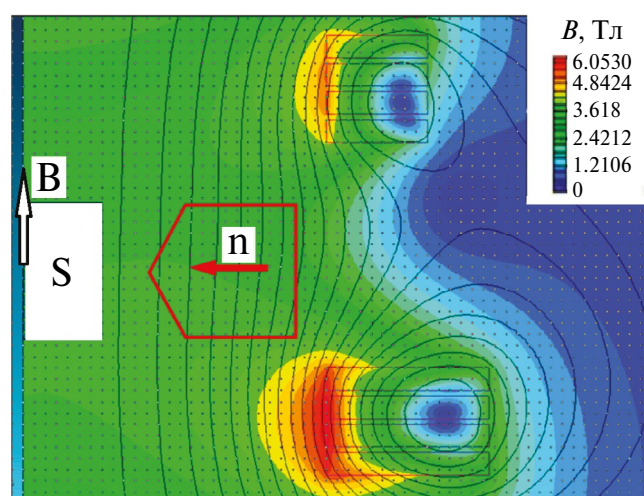


Рис. 3. Карта магнитной индукции B вертикальной катушки при токе 120 А, поле в центре — 3 Тл, максимальное поле на первом слое — 5.5 Тл, диаметр первого слоя — 108 мм. Показана сетка с шагом 2 мм. Расстояние между верхней и нижней обмотками — 40 мм. S — образец; n — направление потока нейтронов.

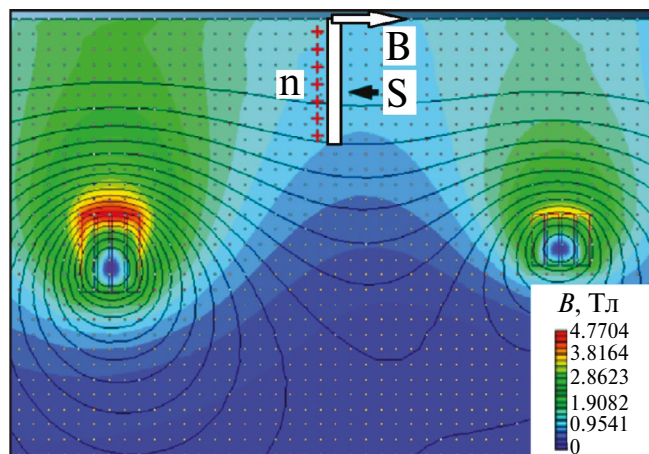


Рис. 4. Карта магнитной индукции B горизонтальной катушки: ток — 120 А, поле в центре — 1 Тл, максимальное поле на первом слое — 4.7 Тл, диаметр первого слоя — 130 мм. Показана сетка с шагом 5 мм. Расстояние между верхней и нижней обмотками — 130 мм. S — образец.

На рис. 5 представлена конструкторская трехмерная модель векторного магнита.

Ленту поставляют мотками длиной от 100 до 300 м. Для получения необходимой длины для намотки каждой двойной галеты необходимо делать спаи из поставленных кусков ленты. Конечный результат карты магнитного поля будет принципиально отличаться в зависимости от длин кусков поставленной ленты. Результат расчетов показал, что общая длина ленты, необходимой для реализации проекта, составляет 2.9 км.

ТЕРМОСТАТИРУЮЩЕЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ ТЕМПЕРАТУР НИЖЕ 1.5 К И ХОЛОДНАЯ ЗАГРУЗКА ОБРАЗЦА ПРИ СВЕРХНИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

У коллектива разработчиков низкотемпературной техники для спектрометров на реакторе “ИБР-2” имеется положительный опыт получения температур ниже 1.5 К. Например, разработана установка для получения температур до 0.5 К путем откачки паров жидкого ^3He [23, 24]. Для предварительного охлаждения в этой установке использован криокулер замкнутого цикла. Установку применяют для очистки ^3He от примесей для использования его в газовых детекторах нейтронов. Также эту установку можно использовать как охладитель ^4He .

Вместе с тем отработывают методику холодной загрузки образца в камеру, охлаждаемую растворением ^3He в ^4He [25]. При таком подходе тепловая связь образца в камере с камерой растворения осуществляется как с газообразной фазой ^4He , так и путем переноса по сверхтекучей пленке ^4He .

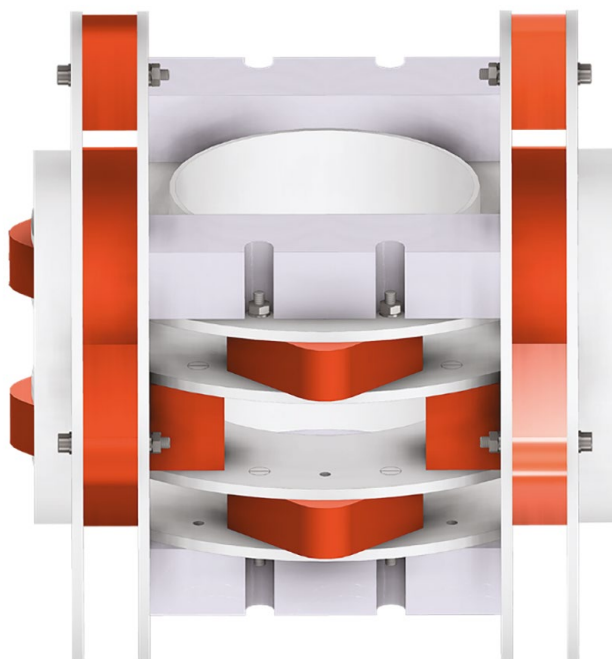


Рис. 5. Конструкторская трехмерная модель магнита.

В [26] описан криостат с рефрижератором растворения ^3He в ^4He , который совмещен с рефрижератором ^3He или ^4He , и позволяет производить холодную загрузку образца через вертикальную шахту — трубку диаметром 12 мм. Криостат предназначен для исследований в диапазоне температур 28 мК—4.2 К, его упрощенная схема представлена на рис. 6. Здесь контуры циркуляции обоих рефрижераторов имеют общую ванну с внутренней температурой среды 1 К, в которой происходит ожижение ^3He или ^4He в конденсаторах, а также располагаемые в ванне испарения капиллярные теплообменники для дополнительного охлаждения конденсированных ^3He или ^4He . Камера образца является испарителем рефрижератора ^3He или ^4He . Для осуществления теплового контакта камеры образца с камерой растворения предусмотрен теплообменник.

В [25] сделан пересчет характеристик рефрижератора растворения [26] на диаметры шахты большего размера, включая диаметр — 34 мм, для случая заполнения камеры образца изотопом ^4He . Поскольку камера образца герметична по отношению к камере растворения, эта схема криостата будет использована в нейтронном эксперименте на рефлектометре “РЕМУР”. Тепловая связь образца с камерой растворения будет осуществляться путем массового переноса по сверхтекучей пленке после заполнения камеры образца изотопом гелия ^4He .

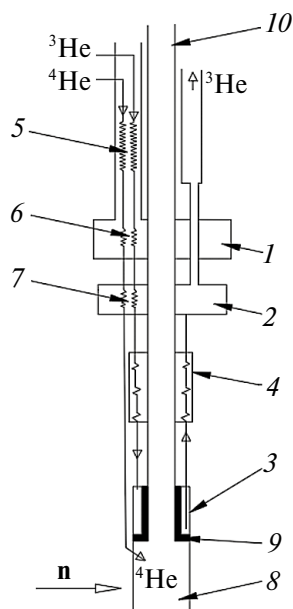


Рис. 6. Рефрижератор растворения ^3He в ^4He и совмещенный с ним рефрижератор ^4He : 1 — ванна с внутренней температурой среды 1 К; 2 — ванна испарения; 3 — камера растворения; 4 — теплообменники рефрижератора растворения; 5 — теплообменники системы циркуляции рефрижераторов; 6 — конденсаторы; 7 — капиллярные теплообменники; 8 — камера образца; 9 — теплообменник; 10 — шахта — трубка для загрузки образца в камеру образца; n — направление потока нейтронов.

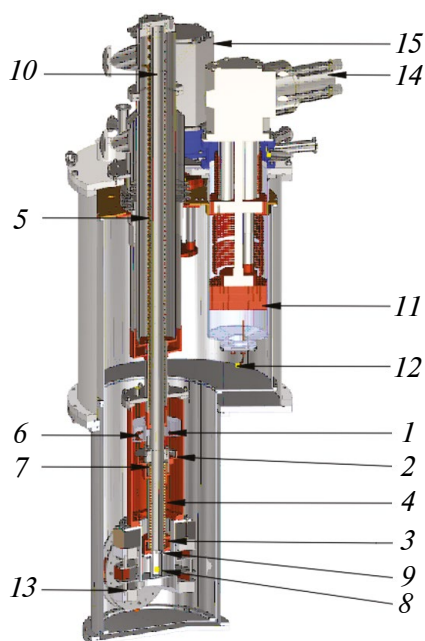


Рис. 7. Конструкторская модель криостата векторного магнита. Позиции 1–10 совпадают с рис. 6; 11 — ожижитель ^4He , 12 — трубка подачи жидкого ^4He , 13 — векторный магнит, 14 — криокулер ожижителя, 15 — криокулер, предназначенный для охлаждения векторного магнита.

На рис. 7 представлена конструкторская модель криостата векторного магнита и его система термостатирования. Криостат содержит рефрижератор растворения ^3He в ^4He , охлаждаемый жидким ^4He , который нарабатывается в ожижителе, расположенном в этом же криостате. Ожижитель основан на криокулере замкнутого цикла. Криостат также имеет второй криокулер, который охлаждает векторный магнит.

Таким образом, модель исключает необходимость использования внешних поставок жидкого ^4He . Однако для ее реализации газовые коммуникации криостата необходимо оборудовать мягким газгольдером для хранения газообразного ^4He объемом около 1.5 м^3 , что соответствует 2 л жидкого ^4He . Такое количество жидкого ^4He достаточно для максимального заполнения ванны рефрижератора растворения ^3He в ^4He и нижней части ожижителя ^4He .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализация настоящего проекта позволит достичь следующих результатов. Будет получена технология создания сильных магнитных полей с использованием высокотемпературной сверхпроводящей ленты шириной 4 мм с диаметром первого слоя до 130 мм, который определяет свободный проход не менее 120 мм. Будет реализована технология получения сильных магнитных полей с использованием высокотемпературной сверхпроводящей ленты без использования диэлектрической изоляции с целью получения максимальной плотности тока и компактности катушек. Будет разработан векторный магнит, позволяющий менять направление магнитной индукции в двух направлениях, а третье направление будет задаваться вращением криостата вокруг вертикальной оси магнита. Будет разработан рефрижератор растворения ^3He в ^4He с холодной загрузкой образца с диаметром шахты 34 мм, предназначенный для работы на пучках тепловых нейтронов. Рефрижератор растворения будет охлаждаться жидким ^4He , нарабатываемым в ожижителе на основе криокулера замкнутого цикла, расположенным в общем с рефрижератором растворения криостате. Указанные выше технологические достижения позволят развить рефлектометрию поляризованных нейтронов в область сверхнизких температур.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, соглашение № 075-10-2021-115 от 13 октября 2021 г. (внутренний номер 15).

СИН.21.0021) в части создания технического проекта; частичной финансовой поддержке РФФ, грант № 22-72-00116 — обоснование научной программы низкотемпературных исследований; частичной финансовой поддержке ИПФ РАН, проект № FFUF-2022-0007 в части моделирования теплопритока по тоководам.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mironov S., Mel'nikov A.S., Buzdin A. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 113. P. 022601. <https://doi.org/10.1063/1.5037074>
2. Buzdin A.I. // Rev. Mod. Phys. 2005. V. 77. P. 935. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.77.935>
3. Anderson P.W., Suhl H. // Phys. Rev. 1959. V. 116. P. 898. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.116.898>
4. Nikitenko Yu.V., Zhaketov V.D. // Phys. Particles Nuclei. 2022. V. 53. P. 1089. <https://www.doi.org/10.1134/S1063779622060065>
5. Khaydukov Yu., Pütter S., Guasco L., Morari R., Kim G. // Beilstein J. Nanotechnol. 2020. V. 11. P. 1254. <https://doi.org/10.3762/bjnano.11.109>
6. Klenov N., Khaydukov Yu., Bakurskiy S., Morari R., Soloviev I., Boian V., Keller Th., Kupriyanov M., Sidorenko A., Keimer B. // Beilstein J. Nanotechnol. 2019. V. 10. P. 833. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.83>
7. Aoki D., Ishida K., Flouquet J. // J. Phys. Soc. Jpn. 2019. V. 88. Iss. 2. P. 022001. <https://www.doi.org/10.7566/JPSJ.88.022001>
8. Aksenov V.L., Jernikov K.N., Khaidukov Yu.N., Nikitenko Yu.V., Petrenko A.V., Proglyado V.V., Andersson G., Wappling R. // Physica B. 2004. V. 356. P. 9. <https://www.doi.org/10.1016/j.physb.2004.10.036>
9. Kozhevnikov V.F., Giuraniuc C.V., van Bael M.J., Temst K., Haesdonck Ch.V., Mishonov T.M., Dalglish T.R., Khaidukov Yu.N., Aksenov V.L., Fomin V.M., Devreese J.T., Indekeu J. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 012502. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.012502>
10. Aksenov V.L., Nikitenko Yu.V., Khaidukov Yu.N., Vdovichev S.N., Borisov M.M., Morkovin A.N., Mukhamedzhanov E.Kh. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2009. V. 3. P. 495. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451009040016>
11. Khaydukov Yu.N., Aksenov V.L., Nikitenko Yu.V., Zhernikov K., Nagy B., Teichert A., Steitz R., Ruhm A., Bottyan L. // J. Supercond. Nov. Magn. 2011. V. 24. P. 961. <https://www.doi.org/10.1007/s10948-010-1041-0>
12. Фатеев О.В., Черемухина Г.А., Черненко С.П., Заневский Ю.В., Лаутер Х., Кожевников С.И., Никитенко Ю.В., Петренко А.В. // ПТЭ. 2001. Т. 2. С. 5.
13. Аксенов В.Л., Жерников К.Н., Кожевников С.В., Лаутер Х., Лаутер-Пасюк В., Никитенко Ю.В., Петренко А.В. // Сообщения ОИЯИ. 2004. С. 47.
14. Zhaketov V.D., Hramko K., Petrenko A.V., Khaydukov Yu.N., Csik A., Kopatch Yu.N., Gundorin N.A., Nikitenko Yu.V., Aksenov V.L. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. P. 549. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451021030356>
15. Zhaketov V.D., Petrenko A.V., Vdovichev S.N., Travkin V., Csik A., Kopatch Yu.N., Gledenov Yu., Sansarbayer E., Gundorin N.A., Nikitenko Yu.V., Aksenov V.L. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. P. 478. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451019030352>
16. Zhaketov V.D., Nikitenko Yu.V., Khaidukov Yu.N., Scryabina O., Csik A., Borisov M.M., Mukhamedzhanov E.Kh., Vdovichev S.N., Litvinenko E.I., Petrenko A.V., Churakov A.V. // JETP. 2019. V. 129. P. 258. <https://www.doi.org/10.1134/S1063776119070136>
17. Khaydukov Yu.N., Kravtsov E.A., Zhaketov V.D., Proglyado V.V., Kim G., Nikitenko Yu.V., Keller T., Ustinov V.V., Aksenov V.L., Keimer B. // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. P. 140503. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.99.140503>
18. Khaydukov Yu.N., Vasenko A.S., Kravtsov E.A., Proglyado V.V., Zhaketov V.D., Csik A., Nikitenko Yu.V., Petrenko A.V., Keller T., Golubov A., Kupriyanov M.Yu., Ustinov V.V., Aksenov V.L., Keimer B. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 144511. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.97.144511>
19. Devyaterikov D.I., Kravtsov E.A., Proglyado V.V., Zhaketov V.D., Nikitenko Yu.V. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2022. V. 16. P. 839. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451022050299>
20. Dobrin I., Chernikov A., Kulikov S., Buzdavin A., Culicov O., Morega A., Dobrin A. // IEEE Trans. Appl. Superconduct. 2016. V. 26. P. 1. <https://www.doi.org/10.1109/TASC.2016.2520086>
21. Chernikov A., Dobrin I., Kovalenko N., Kulikov S., Culicov S., Popovici I., Dobrin A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1021. P. 012048. <https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/1021/1/012048>
22. S-Innovations (2020) Россия. <https://www.s-innovations.ru/>
23. Chernikov A.N. Refrigerator ^3He based on closed cycle cryocooler cooling. // Proc. International Conference Condensed Matter Research at the IBR-2. April 25-29 2022, Dubna. P. 47.
24. Chernikov A.N. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2023. V. 17. P. 473. <https://www.doi.org/10.31857/S1028096023040040>
25. Черников А.Н. Рефрижератор растворения ^3He в ^4He с вертикальной загрузкой предназначенный для нейтронного эксперимента. // Тезисы докладов РНИКС, 27 сентября — 1 октября 2021, Екатеринбург. С. 279.
26. Chernikov A.N., Kiselev Yu.F. // Cryogenics. 1990. V. 30 P. 52. [https://www.doi.org/10.1016/0011-2275\(90\)90115-S](https://www.doi.org/10.1016/0011-2275(90)90115-S)

Development of a Vector Magnet Based on High-Temperature Superconductors for Working with Polarized Neutrons

A. V. Altynov¹, A. P. Buzdavin¹, V. I. Bodnarchuk¹, V. D. Zhaketov^{1, 2, 3},
A. V. Petrenko¹, M. D. Proyavin⁴, A. N. Chernikov^{1, 4, *}

¹Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow region, 141980 Russia

²Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow region, 141701 Russia

³Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

⁴A.V. Gaponov-Grekhov Institute of Applied Physics of the RAS, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

*e-mail: chern@nf.jinr.ru

Polarized neutron reflectometry is an experimental method for studying metallic thin heterophase layered materials, polymer films, biological systems, free liquid surfaces, and magnetic fluids. It requires experimental equipment that includes a special magnetic system. The described magnetic system, a vector magnet, will allow one to change the direction of the magnetic field in three directions, to place a temperature-control device inside at low and ultra-low temperatures, and will have an aperture that allows one to place a system for detecting neutrons and gamma radiation outside. According to calculations, the cryomagnet will allow the application of a maximum field of up to 3 T in the vertical plane, and of up to 1 T in the horizontal plane. It is proposed to use a 4 mm wide high-temperature superconductor tape to manufacture the vector magnet. A cryostat with a vector magnet will be installed on the REMUR reflectometer on the eighth channel of the IBR-2 reactor.

Keywords: vector magnet, high-temperature superconductor, ultra-low temperature, polarized neutrons, neutron reflectometry

УДК 539.1.074.823

МНОГОПРОВОЛОЧНЫЙ ПОЗИЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ДЕТЕКТОР НЕЙТРОНОВ С ДВУМЯ СЛОЯМИ БОРА-10

© 2024 г. С. И. Поташев^{a, b, *}, А. А. Афонин^a, Ю. М. Бурмистров^a, А. И. Драчев^a,
А. А. Каспаров^a, С. Х. Караевский^a, И. В. Мешков^b, В. Н. Пономарев^a, В. И. Разин^a

^aИнститут ядерных исследований РАН, Москва, 117312 Россия

^bФизический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991 Россия

*e-mail: potashev@inr.ru

Поступила в редакцию 11.11.2023 г.

После доработки 28.01.2024 г.

Принята к публикации 28.01.2024 г.

Разработан многопроволочный позиционно-чувствительный детектор нейтронов с двумя слоями из бора-10, предназначенный для регистрации как тепловых, так и быстрых нейтронов. Чувствительные размеры детектора для измерения двух координат нейтрона составляют 50×50 мм. Его характеристики приведены в сравнении с параметрами детектора 100×100 мм, построенного и используемого нами ранее в измерениях пространственного распределения нейтронного потока. Плоскопараллельная конструкция нового детектора имеет симметричную структуру относительно проволочного анода и включает в себя также две промежуточные сетки и два катода из параллельных проволок с шагом 2 мм и две кремниевые подложки с нанесенными на них слоями из бора-10 толщиной по 0.003 мм. Геометрия детектора, состав и давление рабочего газа подобраны так, чтобы обеспечить поглощение вторичной альфа-частицы из реакции с тепловым нейтроном в половине толщины газовой среды детектора. Координаты нейтрона определены из измеренных величин амплитуд ионизационных потерь вторичных ядер. Ожидаемая эффективность детектора к тепловым нейтронам составляет около 5%. Детектор можно применять в установках малоуглового и дифракционного рассеяния в физике конденсированного состояния.

Ключевые слова: тепловые нейтроны, изотоп бор-10, позиционно-чувствительный детектор, малоугловое рассеяние, конденсированное состояние вещества.

DOI: 10.31857/S1028096024080058, EDN: ELRONX

ВВЕДЕНИЕ

Для исследования параметров решетки кристаллов и других периодических структур используют нейтронные дифрактометры [1, 2]. Для исследования упорядоченной решетки магнитных квазичастиц (скирмионов) и спиновых волн в нецентросимметричных магнетиках и структуры поликристаллических веществ и порошков в физике конденсированного состояния применяются установки малоуглового рассеяния [3]. Ключевым элементом этих установок и дифрактометров является позиционно-чувствительный детектор тепловых нейтронов [4]. К настоящему времени наиболее востребованным для этой цели инструментом является детектор на основе пропорциональной камеры с наполнением газовой смесью,

в составе которой содержатся ядра изотопа ^3He [5–7] с большим сечением захвата тепловых нейтронов $5730 \cdot 10^{-24}$ см². Он характеризуется высокой эффективностью до 70% в диапазоне длин волн от 1.8 до 4 Å и позиционным разрешением до 2 мм, которые хорошо подходят для исследования структуры кристаллитов, вихревой структуры в сверхпроводниках [8] и изучения биологических молекул [9]. Однако рабочий газ гелий-3 является дорогим веществом, производимым только в России и США в ограниченных количествах. Кроме того, высокая диффузионная способность гелия-3, находящегося под давлением, может привести к утечке, это требует использовать толстые стенки и окна в детекторах, а положение плоскости, в которой происходит взаимодействие

нейтрона с ^3He , имеет неопределенность по глубине газового слоя в несколько сантиметров. Это, в свою очередь, приводит к неопределенности по времени пролета на короткой пролетной базе. Кроме того, появляется высокая чувствительность к фону рассеянных нейтронов, то есть теряется свойство избирательности к направлению потока нейтронов.

В последние годы высокий интерес возник к гибридным детекторам, совмещающим слой распространенного и дешевого твердого бора-10 и пропорциональную камеру [10–13]. Преимущество использования в качестве конвертера нейтронов бора-10 состоит в том, он имеет достаточно большое сечение захвата нейтронов с энергией более 1 МэВ, которым не обладают гелий-3 и литий-6. Поэтому такой детектор имеет чувствительность к нейтронам с энергией от тепловых до несколько МэВ, то есть является всеволновым. Лучший результат по эффективности регистрации тепловых нейтронов с длиной волны $\lambda = 4.9 \text{ \AA}$ составляет 54%, который был получен при использовании 10 слоев ^{10}B [12]. Размеры чувствительной области составляли $200 \times 200 \text{ мм}$, позиционное разрешение 3 мм. Большинство из этих детекторов [10–12] используют в качестве электродов сетки электронного умножения (GEM-сетки), они представляют собой каптоновые (полиимидные) пленки с отверстиями диаметром $\sim 20\text{--}150 \text{ мкм}$. Это означает, что образовавшиеся вторичные ядра преимущественно не могут преодолеть данный электрод и дают сигнал только в одном газовом зазоре.

Мы предложили использовать сетки из проволок диаметром $\sim 20 \text{ мкм}$ и, тем самым, расширить функциональность детектора [13–15]. Появилась возможность измерять ионизационные потери вторичного ядра (в частности, ^4He) в двух и более зазорах и использовать корреляции сигналов от одного ядра для идентификации отдельных ядерных реакций, в том числе, под действием быстрых нейтронов [16]. Такой детектор продемонстрировал избирательность к направлению потока нейтронов и возможность измерения в условиях фона рассеянных нейтронов [17]. В отличие от ядра ^3He сечение ядерных реакций под действием нейтрона на ядре ^{10}B в диапазоне энергий от 1 до 7 МэВ находится на уровне $(0.1 \div 1) \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, достаточное для детектирования в потоках нейтронов от $10^5 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Развитием этого детектора является новый позиционно-чувствительный детектор, который может быть настроен для регистрации амплитуд как быстрых, так и тепловых нейтронов [18].

КОНСТРУКЦИЯ НОВОГО ПОЗИЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ДЕТЕКТОРА РАЗМЕРОМ $50 \times 50 \text{ мм}$

Новый позиционно-чувствительный детектор [19] содержит два слоя конвертера из ^{10}B , нанесенного на кремниевые пластины каждая толщиной 0.38 и диаметром 70 мм. Слои ^{10}B внутри детектора расположены навстречу друг другу и служат катодами 1 и 2, как показано на рис. 1. Между катодами расположена рамка с проволочным анодом 3, по обеим сторонам которого размещены две пары рамок 4, 5, 6 и 7, с проволочными сетками для измерения координат. Параллельные проволочки сеток 4 и 6 для измерения координат X_1 и X_2 ориентированы ортогонально параллельным проволочкам сеток 5 и 7 для определения координат Y_1 и Y_2 . Между рамками с сетками и анодом установлены прокладочные шайбы 8, которые определяют расстояние между проволочными плоскостями. Расстояние между каждым катодом и анодом выбрано 9.5 мм, что вполне достаточно для поглощения ядер ^4He и ^7Li из реакции:

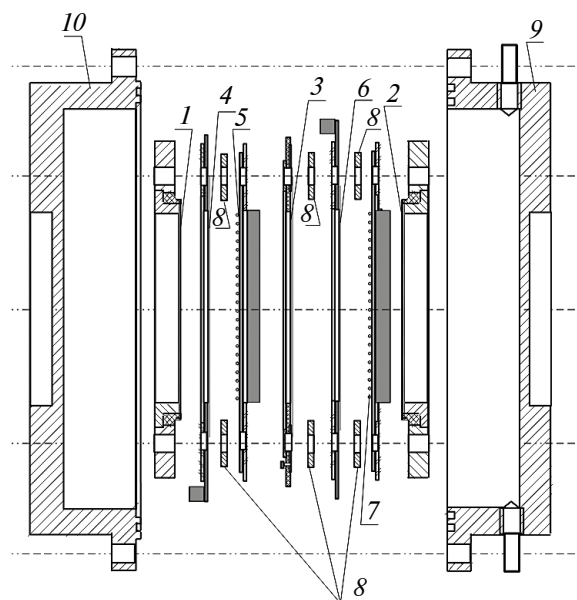


Рис. 1. Устройство позиционно-чувствительного детектора: 1 — первый слой конвертера из бора-10 на кремниевой подложке; 2 — второй слой конвертера из бора-10 на кремниевой подложке; 3 — рамка с анодными проволочками с базовым высоким напряжением питания; 4 — рамка с проволочками для измерения координаты X_1 ; 5 — рамка с проволочками для измерения координаты Y_1 ; 6 — рамка с проволочками для измерения координаты X_2 ; 7 — рамка с проволочками для измерения координаты Y_2 ; 8 — прокладочные шайбы; 9 — основание герметичного корпуса; 10 — крышка герметичного корпуса.

Диаметр золоченых вольфрам-рениевых проволок анода составляет 0.02 мм, а диаметр золоченых проволок из бериллиевой бронзы сеток составляет 0.05 мм. Шаг проволок равен 2 мм. Рамки, на которых натянуты проволоки, являются склеенными из стеклотекстолитовой рамки с рисунком металлизированных дорожек толщиной 1 мм и из Al_2O_3 -керамической подложки также толщиной 1 мм. Такая рамка отличается высокой плоскостностью и электрической прочностью до 20 кВ/мм. Для экономии электронных каналов каждые 3 проволоки электрически соединены на выходном разъеме для каждой координатной сетки X_1 , X_2 , Y_1 или Y_2 , и наведенные сигналы с них подаются на 8 электронных каналов платы усилителя УЛБ-8 [20]. При условии превышения порога в одном из каналов координаты X_1 и в одном из каналов координаты Y_1 , либо при превышении порога в одном из каналов координаты X_2 и в одном из каналов координаты Y_2 сигналы со всех 32 выходных каналов с четырех плат УЛБ-8 поступают на цифровой сигнальный процессор CAEN DT5550, данные с которого в виде осциллограмм записываются на диск компьютера. Координата определяется как центр тяжести распределения амплитуд восьми наведенных зарядов. Таким образом, новый детектор имеет два активных слоя и вдвое большую эффективность по сравнению с предыдущим однослойным детектором размером 100×100 мм.

ИЗМЕРЕНИЯ

ПОЗИЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ ДЕТЕКТОРОМ РАЗМЕРОМ 100×100 ММ

Особенности работы нового позиционно-чувствительного детектора нейтронов размером 50×50 мм можно проанализировать исходя из данных, полученных с помощью детектора размером 100×100 мм с наполнением газовой смесью $\text{Ag} + 25\%\text{CO}_2$. Данный детектор 100×100 мм был размещен на выходном коллимированном канале нейтронного источника на базе линейного ускорителя электронов с энергией от 5 до 8 МэВ [21]. Информацию о каждой координате определяли из величин амплитуд, поступающих с двух концов цепочки резисторов, выводы отдельных резисторов которой присоединены к отдельным проволокам. Для определения позиционного разрешения тепловых нейтронов выполняли измерения потока нейтронов из канала с маской из кадмия, в которой имелись три отверстия диаметром 2 мм, расположенные на одной линии и находящиеся на расстоянии 20 мм друг от друга, как это представлено на рис. 2. Кроме того, для сравнения

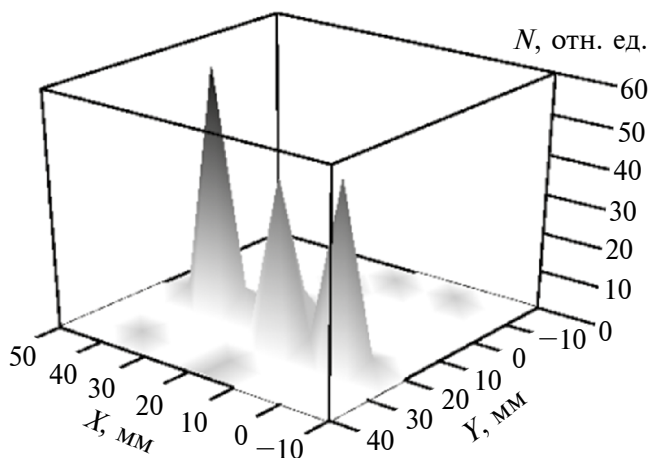


Рис. 2. Измеренное детектором размером 100×100 мм распределение потока нейтронов N на расстоянии 3 м от бериллиевой мишени из канала с маской из кадмия с тремя отверстиями диаметром 2 мм, расположенными на одной линии и находящимися на расстоянии 20 мм друг от друга.

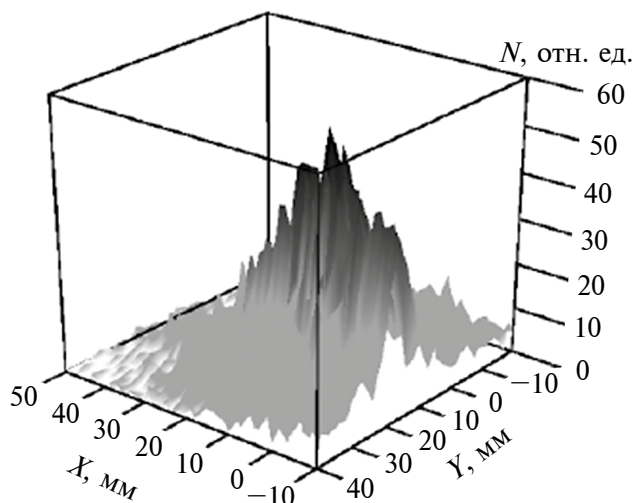


Рис. 3. Измеренное детектором 100×100 мм распределение потока нейтронов N на расстоянии 3 м от бериллиевой мишени из канала фотонейтронного источника.

на рис. 3 представлено распределение нейтронов без маски. Расстояние от центра нейтронобразующей (бериллиевой) мишени до детектора составляло около ~ 3 м. Пространственное разрешение как полная ширина пика на половине высоты максимума составило ~ 2 мм вдоль оси X и ~ 4 мм вдоль оси Y . Эти величины согласуются с результатами моделирования и соответствуют расстоянию от поверхности со слоем ^{10}B до плоскости проволочного анода 2 мм и расстоянию до плоскости полоскового катода 4 мм соответственно [22]. Эффективность детектора к тепловым нейтронам составила в экспериментах

от 3 до 1.5% в зависимости от максимальной энергии нейтронов источника от 3.5 до 6 МэВ. Она была получена на фотонейтронном источнике с использованием стандартного ^3He -счетчика с известными характеристиками для нормирования потока нейтронов. Следует заметить, что этот счетчик является чувствительным не только к нейтронам потока из канала, но и к рассеянным нейтронам в экспериментальном зале. В измерениях с ^3He -счетчиком учитывали только нейтроны с энергией от 0.02 до кадмиевой границы 0.55 эВ, определяемой по времени пролета. Для ^{10}B -детектора учитывали также нейтроны с энергией ниже 0.55 эВ. Кроме того, из источника на детекторы падал спектр нейтронов, а не нейтроны с выделенной энергией. Тем не менее наблюдали плавное падение эффективности ^{10}B -детектора с ростом максимально возможной энергии нейтронов из источника, как это показано на рис. 4.

ОЖИДАЕМЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВОГО ДЕТЕКТОРА

Новый позиционно-чувствительный детектор разрабатывали, прежде всего, как детектор быстрых нейтронов с измерением энергии нейтрона по величинам ионизационных потерь и углам вылета вторичных ядер ^4He и ^7Li . Для этого должна быть использована информация о распределении зарядовых сигналов со всех четырех проволочных сеток. Однако для тепловых нейтронов детектор можно рассматривать как два независимых последовательных детектора, и в этом случае его эффективность удваивается, а энергию нейтронов можно определить по времени пролета. Как и в детекторе размером 100×100 мм, мы предполагаем использовать газовую смесь $\text{Ar} + 25\%\text{CO}_2$. Используя разработанную нами программу моделирования для расчета ионизационных потерь в последовательных параллельных плоскостных слоях газа и тонких слоях твердых веществ и приняв упрощенно, что середина трека ионизации вторичного ядра является приближенно координатой нейтрона, мы получили координатное распределение по X , как показано на рис. 5а, и по Y , как представлено на рис. 5б. В результате аппроксимации этих кривых с помощью распределения Гаусса, а кривой на рис. 5б также и распределения Больцмана, была получена величина полной ширины пика на половине высоты максимума, равная 2 мм для координаты X и 4 мм для координаты Y , которые мы принимаем как позиционное разрешение. Расчетная оценка эффективности такого двухслойного детектора дает для тепловых нейтронов ~5%.

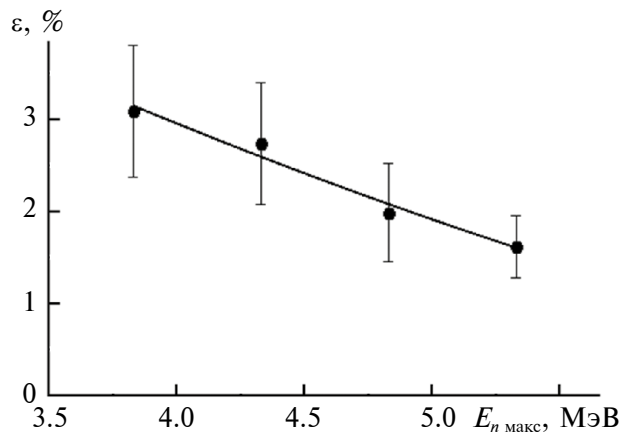
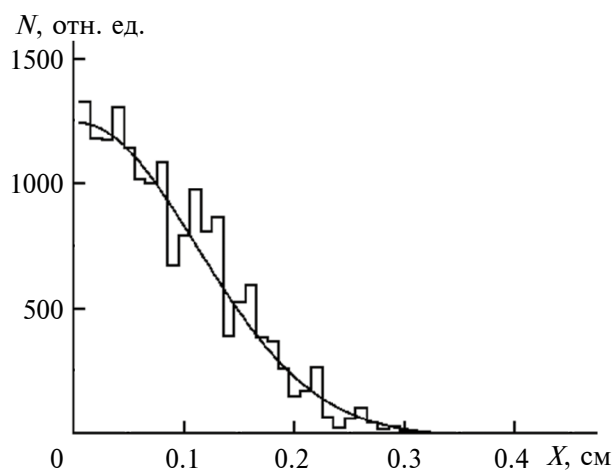


Рис. 4. Зависимость эффективности ^{10}B -детектора от максимальной энергии нейтронов источника.

(а)



(б)

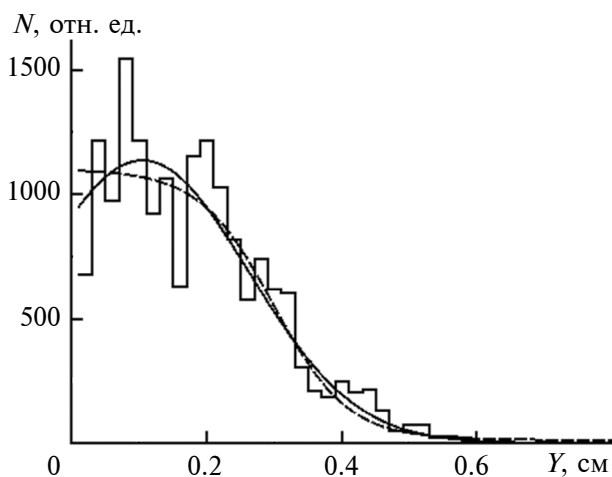


Рис. 5. Ожидаемое расчетное координатное распределение нейтронов N для детектора размером 50×50 мм по осям X (а) и Y (б). Сплошные кривые — аппроксимация с помощью распределения Гаусса, штриховая кривая — аппроксимация с помощью распределения Больцмана.

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан двухслойный позиционно-чувствительный детектор нейтронов размером 50×50 мм на основе двух слоев ^{10}B с эффективностью к тепловым нейтронам до 5%. На основе сравнения с результатами экспериментов с детектором размером 100×100 мм и расчетов даны оценки позиционного разрешения 2 мм по координате X и 4 мм по координате Y .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики, направление № 6 “Ядерная и радиационная физика”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксенов В.Л., Балагуров А.М. // УФН. 1996. Т. 166. № 9. С. 955.
<https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0166.199609e.0955>
2. Кузнецов С.П., Мешков И.В., Садыков Р.А., Литвин В.С., Лапушкин Ю.А., Алексеев А.А., Коптелов Э.А. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2013. Т. 40. № 9. С. 3.
<https://www.doi.org/10.3103/S1068335613090017>
3. Grigoriev S.V., Potapova N.M., Moskvina E.V., Dyadkin V.A., Dewhurst Ch., Maleyev S.V. // JETP Lett. 2014. V. 100. № 3. P. 238.
<https://www.doi.org/10.7868/S0370274X14150132>
4. Jiang X.-F., Zhou J.-R., Luo H., Xiao L., Zhou X.-J., Xu H., Xia Y.-G., Wu X.-G., Zhu L., Yang W.-Q., Yang G.-A., Guan B.-J., Zhang H.-Y., Zhao Y.-B., Sun Z.-J., Chen Y.-B. // Nucl. Sci. Tech. 2022. V. 33. № 7. P. 89.
<https://www.doi.org/10.1007/s41365-022-01067-1>
5. Андреев В.А., Ганжа Г.А., Иванов Е.А., Ильин Д.С., Коваленко С.Н., Колхидашвили М.Р., Кривиш А.Г., Надточий А.В., Рунов В.В., Соловей В.А., Шабанов Г.Д. // ФТТ. 2010. Т. 52. № 5. С. 964.
6. Белушкин А.В., Богдзель А.А., Журавлев В.В., Кутузов С.А., Левчановский Ф.В., Литвиненко Е.И., Че Л.Е., Пантелеев Ц.Ц., Приходько В.И., Черников А.Н., Чураков А.В., Швецов В.Н. // ФТТ. 2010. Т. 52. № 5. С. 961.
7. Kampmann R., Marmotti M., Haese-Seiller M., Kudryashov V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2004. V. 529. P. 342.
8. Jin W., Muhlbauer S., Bender P., Liu Y., Demirdis S., Fu Z., Xiao Y., Nandi Sh., Cao G.-H., Su Y., Bruckel T. // Phys. Rev. B. 2022. V. 105. № 18. P. L180504.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.105.L180504>
9. Aksenov V.L., Balagurov A.M., Kozlenko D.P. // Phys. Part. Nuclei. 2016. V. 47. № 4. P. 627.
<https://www.doi.org/10.1134/S106377961604002X>
10. Uno S., Uchida T., Sekimoto M., Murakami T., Miyama K., Shoji M., Nakano E., Koike T., Morita K., Satoh H., Kamiyama T., Kiyonagi Y. // Phys. Procedia. 2012. V. 26. P. 142.
<https://www.doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.019>
11. Kohli M., Allmendinger F., Haubler W., Schroder T., Klein M., Meven M., Schmidt U. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2016. V. 828. P. 242.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2016.05.014>
12. Zhou J., Xiu Q., Zhou X., Zhou J., Ma L., Schmidt C.J., Klein M., Xia Yu., Zhu G., Huang Ch., Sun G., Hu B., Sun Zh., Chen Yu. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2020. V. 953. P. 163051.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2019.163051>
13. Potashev S.I., Drachev A.I., Burmistrov Yu.M., Karaevsky S.Kh., Kasparov A.A., Ponomarev V.N., Solodukhov G.V. // EPJ Web Conf. 2020. V. 231. P. 05010.
<https://doi.org/10.1051/epjconf/202023105010>
14. Поташев С.И., Бурмистров Ю.М., Конобеевский Е.С., Мешков И.В., Зуев С.В., Марин В.Н. // Поверхность. Рентген., синхротрон. нейтрон. исслед. 2021. Т. 10. С. 108.
<https://www.doi.org/10.31857/S1028096021100162>
15. Поташев С.И., Афонин А.А., Бурмистров Ю.М., Драчев А.И., Зуев С.В., Караевский С.Х., Каспаров А.А., Конобеевский Е.С., Мешков И.В., Пономарев В.Н., Разин В.И., Солодухов Г.В. // Известия РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 4. С. 532.
<https://www.doi.org/10.31857/S0367676520040225>
16. Поташев С.И., Каспаров А.А., Пономарев В.Н. // Известия РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 9. С. 1304.
<https://www.doi.org/10.31857/S0367676522090241>
17. Мешков И.В., Поташев С.И., Афонин А.А., Бурмистров Ю.М., Драчев А.И., Зуев С.В., Караевский С.Х., Каспаров А.А., Конобеевский Е.С., Кузнецов С.П., Марин В.Н., Пономарев В.Н., Солодухов Г.В. // Известия РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 4. С. 497.
<https://www.doi.org/10.31857/S0367676520040195>
18. Каспаров А.А., Поташев С.И., Афонин А.А., Бурмистров Ю.М., Драчев А.И. // Известия РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 5. С. 694.
<https://www.doi.org/10.31857/S0367676521050124>
19. Патент 2788834 (РФ). Позиционно-чувствительный детектор медленных и быстрых нейтронов. / Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерных исследований Российской академии наук (ИЯИ РАН). Поташев С.И., Драчев А.И., Каспаров А.А., Бурмистров Ю.М. // 2023.
20. Гюльханданьян О.М., Джилкибаев Р.М., Радченко О.М., Штрапих И.В. Электроника пропорциональных камер с аналоговым съемом информации. Препринт П-0237. Москва: ИЯИ РАН, 1982.
21. Патент № 2634330 (РФ). Фотонейтронный источник. / Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерных исследований Российской академии наук (ИЯИ РАН). Андреев А.В., Бурмистров Ю.М., Зуев С.В., Конобеевский Е.С., Латышева Л.Н., Мордовской М.В., Пономарев В.Н., Солодухов Г.В., Соболевский Н.М. // 2017.
22. Karaevsky S.Kh., Potashev S.I., Drachev A.I., Burmistrov Yu.M. // Phys. Atom. Nuclei. 2019. V. 82. № 12. P. 1686.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063778819120147>

Multiwire Position-Sensitive Neutron Detector with Two Layers of Boron-10

**S. I. Potashev^{1,2,*}, A. A. Afonin¹, Yu. M. Burmistrov¹, A. I. Drachev¹, A. A. Kasparov¹,
S. Kh. Karaevsky¹, I. V. Meshkov², V. N. Ponomarev¹, V. I. Razin¹**

¹Institute for Nuclear Research of the RAS, Moscow, 117312 Russia

²P.N. Lebedev Physical Institute of the RAS, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: potashev@inr.ru*

Multiwire position-sensitive neutron detector with two layers of boron-10 was developed to detect both thermal and fast neutrons. Sensitive dimensions of two coordinate neutron detector are 50×50 mm. New detector characteristics are compared with ones of 100×100 mm detector built earlier which we used in neutron flux spatial distribution measurement. Plane-parallel design of new detector has symmetrical structure with respect to wire anode and also includes two intermediate grids and two cathodes made of parallel wires with 2 mm pitch and two silicon substrates coated boron-10 layers of 0.003 mm thickness. Detector geometry, working gas mixture and pressure are chosen so as to ensure full absorption of secondary alpha particle from reaction with thermal neutron within detector gas medium half thickness. Neutron coordinates are determined from measured ionization loss pulse heights produced by secondary nucleus. Detector expected efficiency to thermal neutrons is about 5%. The detector can be used in small-angle and diffraction scattering setups in condensed matter physics.

Keywords: thermal neutrons, boron-10 isotope, position-sensitive detector, small-angle scattering, condensed matter state.

УДК 539.125.5

ПОВОРОТНАЯ МАГНИТНАЯ ГРАВИТАЦИОННАЯ ЛОВУШКА ДЛЯ ХРАНЕНИЯ УЛЬТРАХОЛОДНЫХ НЕЙТРОНОВ

© 2024 г. А. П. Серебров^{а, *}, А. К. Фомин^а, Г. Н. Ключников^а, А. О. Коптюхов^а,
А. Н. Мурашкин^а

^аНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт” —
Петербургский институт ядерной физики, Гатчина, 188300 Россия

*e-mail: serebrov_ap@pnpi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 18.11.2023 г.

После доработки 11.01.2024 г.

Принята к публикации 11.01.2024 г.

В работе предложена стратегия проведения эксперимента по измерению времени жизни нейтрона при хранении ультрахолодных нейтронов в поворотной магнитной ловушке. Магнитная ловушка представляет собой набор постоянных магнитов NdFeB. Путем поворота ловушки вокруг горизонтальной оси можно осуществить гравитационный захват ультрахолодных нейтронов и их удержание. Представлен вариант конструкции, когда в одной установке расположены сразу две ловушки на одной оси: материальная и магнитная. Проведена оценка чувствительности магнитной ловушки в сравнении с материальной при равных условиях проведения измерений. Одним из факторов, влияющих на систематическую погрешность эксперимента, будет процесс деполяризации нейтронов в магнитном поле. Поэтому в работе рассмотрен вопрос разработки магнитной системы, которая минимизирует вероятность деполяризации нейтрона. Также рассмотрен так называемый турбинный эффект, который может проявляться в изменении энергии ультрахолодных нейтронов при повороте из-за взаимодействия с плоскими гранями ловушки. Предложенный гравитационный захват ультрахолодных нейтронов магнитной ловушкой является принципиально новым подходом, который до этого никогда не осуществлялся. Эксперимент может быть проведен на строящемся источнике ультрахолодных нейтронов на реакторе “ПИК”.

Ключевые слова: ультрахолодные нейтроны, время жизни нейтрона.

DOI: 10.31857/S1028096024080069, **EDN:** ELQSQX

ВВЕДЕНИЕ

Проект, в рамках которого выполнена настоящая работа, направлен на прецизионное измерение времени жизни нейтрона, имеющее большое значение для физики элементарных частиц и космологии. Сейчас существует расхождение между различными измерительными методами. Все эксперименты можно разделить на три типа: пучковый, метод магнитного хранения и метод хранения в материальных ловушках. Результаты, полученные пучковым способом, значительно отличаются от результатов применения методов, использующих хранение ультрахолодных нейтронов (УХН), как в магнитных, так и в материальных сосудах [1, 2]. К настоящему моменту с увеличением точности измерений возникло новое расхождение: между измерениями в материальных и магнитных

ловушках [3]. Все это указывает на возможность поиска новой области физики за пределами Стандартной модели и необходимость дальнейшего улучшения точности в измерениях времени жизни нейтрона.

Наиболее точный результат измерения времени жизни нейтрона с материальной ловушкой был достигнут в эксперименте с гравитационной ловушкой [4, 5]. Захват и выпуск УХН на детектор происходит путем поворота ловушки вокруг горизонтальной оси. В результате было получено значение времени жизни нейтрона 878.5 ± 0.8 с. Для размерной экстраполяции в нем использовали две сменные ловушки разного размера. Развитием метода с гравитационным захватом УХН стал эксперимент с большой гравитационной ловушкой [6, 7]. В нем использовали одну ловушку, а для

размерной экстраполяции была предусмотрена опускаемая вставка.

В дальнейшем, в экспериментах по измерению времени жизни нейтрона, наряду с хранением УХН в материальных ловушках, начало развиваться направление с их хранением в магнитных ловушках: такие эксперименты были проведены в НИЦ “Курчатовский институт” — ПИЯФ [8–11] и в LANL [12–15]. В работе [15] к настоящему моменту получен наиболее точный результат измерения времени жизни нейтрона: 877.75 с со статистической и систематической ошибками соответственно ± 0.28 и $+0.22/-0.16$ с. В экспериментах [8–11] и [12–15] магнитная ловушка является неподвижной, а захват и выпуск УХН происходил различным образом. В эксперименте [8–11] заполнение ловушки УХН проводили путем применения лифта, осуществляющего вертикальное перемещение нейтронов, а выпуск происходил через магнитный затвор, расположенный на дне ловушки. В эксперименте [12–15] заполнение ловушки УХН осуществляли через магнитный затвор, расположенный на дне ловушки, а регистрацию УХН — при помощи опускаемого в ловушку сцинтилляционного детектора. Также важным обстоятельством является то, что в указанных экспериментах с магнитным хранением использовали разные варианты магнитной системы.

КОНСТРУКЦИЯ УСТАНОВКИ

В проекте предложена разработка универсальной ловушки для хранения УХН. В одной установке расположены сразу две ловушки на одной оси: материальная и магнитная (рис. 1). Материальная

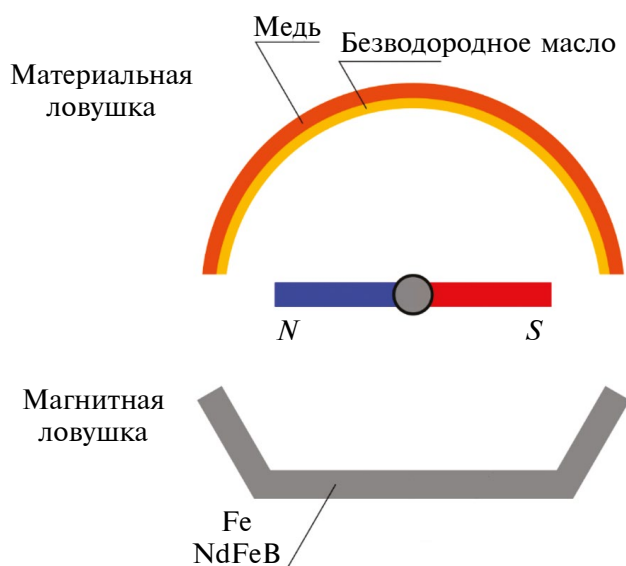


Рис. 1. Принципиальная схема универсальной ловушки для хранения УХН.

ловушка имеет цилиндрическую форму. Она изготовлена из меди и покрыта безводородным маслом Fomblin. Магнитная ловушка представляет собой набор постоянных магнитов NdFeB. Путем поворота системы ловушек вокруг горизонтальной оси можно осуществить гравитационный захват УХН либо в материальную, либо в магнитную ловушку. Таким образом, на одной установке можно сравнить материальное и магнитное хранение УХН в одинаковых условиях. Подобная схема измерений позволит избавиться от ряда систематических неопределенностей при измерениях с разными ловушками и предложена впервые. Описанный в настоящей работе гравитационный захват УХН поворотной магнитной ловушкой является принципиально новым подходом, который до этого никогда не осуществляли.

Новая магнитная ловушка УХН представляет собой совокупность пяти магнитных граней в виде усеченной пирамиды и магнита, создающего ведущее магнитное поле (рис. 2). Дно ловушки является горизонтальной плоскостью размерами 880×1290 мм. Четыре стенки наклонены к горизонтальной плоскости под углом 60° каждая. Высота ловушки 312 мм. Грани составлены из вплотную прилегающих друг к другу малых магнитов размерами $4 \times 3 \times 2$ см. Магнитный момент каждого магнита перпендикулярен плоскости грани, в которой он лежит. Пусть ось

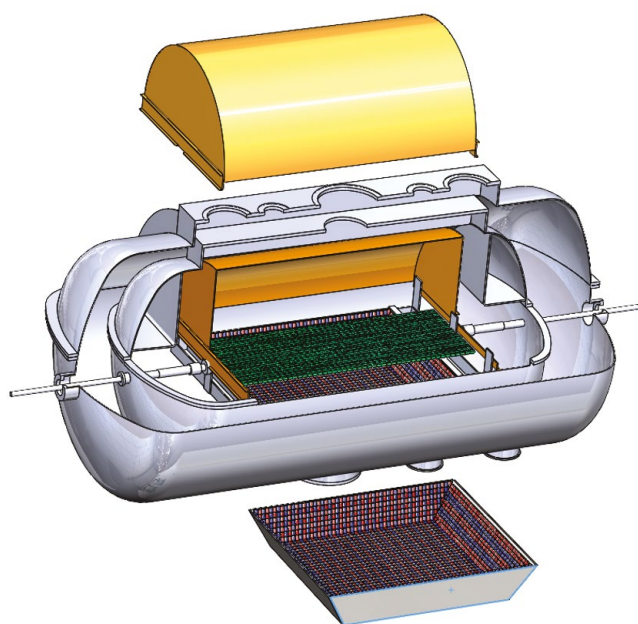


Рис. 2. Схема установки с универсальной ловушкой УХН. Сверху и снизу дополнительно показаны материальная и магнитная ловушки, вынесенные за пределы установки.

у направлена по оси установки, ось z — вверх, начало координат совпадает с геометрическим центром нижней магнитной плоскости ловушки. На горизонтальной грани полярность магнитного момента меняется вместе с координатой y (магнитный момент коллинеарен оси z) и не меняется для фиксированного значения y при изменении x . Магнитные моменты магнитов боковых граней ориентированы согласованно с моментами магнитов горизонтальной грани. Период магнитной структуры вдоль y на боковых гранях увеличен в два раза по сравнению с периодом магнитной структуры в горизонтальной плоскости, равным 6 см.

Магнит, создающий ведущее поле, представляет собой равномерно намагниченный в направлении оси x прямоугольный параллелепипед размером 700×1700 мм. Он расположен на высоте 450 мм от дна ловушки. Ведущий магнит введен для увеличения абсолютного минимума поля в объеме ловушки и уменьшения пространственной неоднородности магнитного поля.

Одним из факторов, влияющих на систематическую погрешность эксперимента по измерению

времени жизни нейтрона, будет процесс деполяризации нейтронов в магнитном поле. Поэтому важной проблемой, которую необходимо решить в рамках настоящей работы, является разработка магнитной системы, которая минимизирует вероятность деполяризации нейтрона. Также важно рассмотреть так называемый турбинный эффект, который может проявляться в изменении энергии УХН при повороте из-за взаимодействия с плоскими гранями ловушки.

РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

Для изготовления магнитной ловушки были выбраны магниты NdFeB с максимальной намагниченностью 1.2 Тл.

На рис. 3 показаны фрагменты сборки Хальбаха и сборки с реверсивным расположением магнитных моментов в вертикальной плоскости. Также проведен сравнительный анализ величины полей и их градиентов для оценки более перспективного варианта магнитной сборки для изготовления магнитной ловушки. На рис. 4 представлена зависимость модуля магнитной

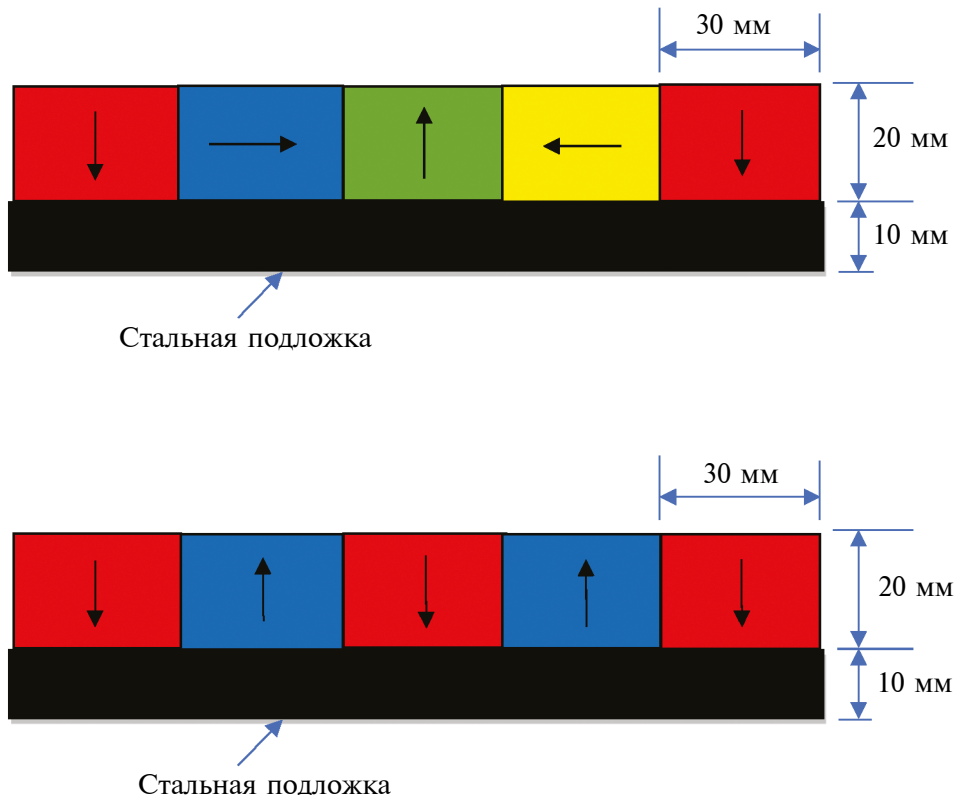


Рис. 3. Сравнение двух схем магнитной сборки: магнитная схема Хальбаха (сверху) и с реверсивным расположением магнитов (снизу). Стрелками показано направление намагниченности.

индукции в зависимости от координаты на высоте $h = 0.5$ мм от поверхности магнитов. Размер магнитов составляет $4 \times 3 \times 2$ см. Из рис. 4 видно, что величины индукции полей для магнитов данных размеров одинаковы, то есть в обеих сборках (рис. 3) может быть использован один и тот же спектр УХН.

Для минимизации деполяризации УХН при их движении в неоднородных магнитных полях должно выполняться условие адиабатичности:

$$\gamma_n B \gg (\partial B / \partial t) / B = v |\nabla B / B|,$$

где $\gamma_n = 1.83 \times 10^8 \text{ с}^{-1} \text{ Тл}^{-1}$ — гиромагнитное отношение для нейтрона, v — скорость нейтрона.

На рис. 5 показано отношение градиента индукции поля к величине индукции поля по модулю $|\nabla B / B|$ на высоте $h = 0.5$ мм от поверхности магнитов. Из рис. 5 видно, что это отношение практически одинаково для сборки Хальбаха и реверсивной сборки. Если взять характерные величины скоростей УХН $v = 6 \text{ м/с}$, полей $B \sim 1 \text{ Тл}$ и отношение $|\nabla B / B| \sim 0.2 \text{ м}^{-1}$, то нетрудно видеть, что условие адиабатичности очень хорошо выполняется для нашего случая.

В реверсивной сборке соседние магниты с противоположным направлением магнитных моментов притягиваются и, кроме того, все они притягиваются к стальной подложке. В сборке Хальбаха соседние магниты будут отталкиваться, что потребует для них специального крепежа. С учетом того, что реверсивная схема требует меньше усилий при сборке выбор при изготовлении магнитной ловушки падает на нее.

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТА

Установка разработана для проведения измерений либо с материальной, либо с магнитной ловушкой. В первом случае будет использована только энергетическая экстраполяция, так как место опускаемой вставки [6, 7] заняла магнитная ловушка. При моделировании измерений с материальной ловушкой в эксперименте с большой гравитационной ловушкой [16] были получены следующие значения относительной точности измерения времени жизни нейтрона: 0.54 с — при измерениях без вставки; 0.32 с — при измерениях со вставкой; 0.10 с — при совместной экстраполяции. Точность измерений увеличивается пропорционально увеличению базы экстраполяции. Таким образом, если мы используем только энергетическую экстраполяцию, то измерения со вставкой дают более высокую точность.

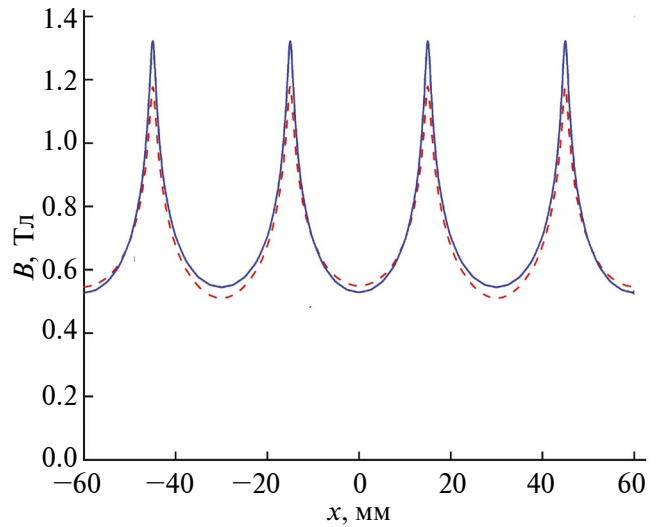


Рис. 4. Индукция магнитного поля на высоте $h = 0.5$ мм от поверхности магнитов в магнитной схеме Хальбаха (пунктиром) и с реверсивным расположением магнитов (сплошная).

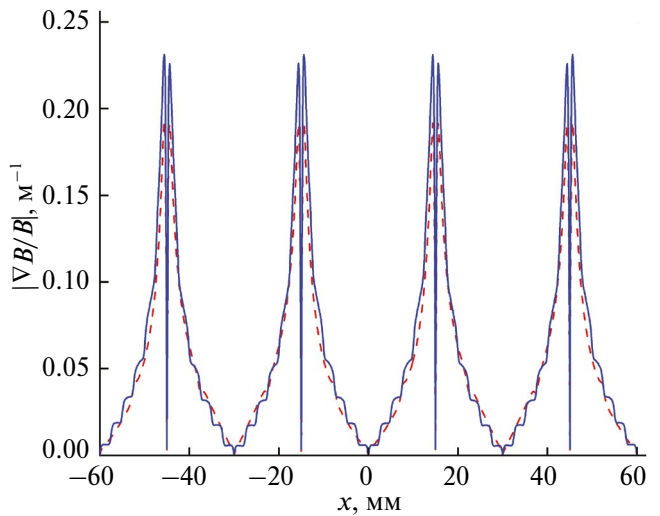


Рис. 5. Отношение градиента индукции поля к величине индукции поля на высоте $h = 0.5$ мм от поверхности магнитов магнитов в магнитной схеме Хальбаха (пунктиром) и с реверсивным расположением магнитов (сплошная).

Возникает вопрос о технологии нанесения покрытия из безводородного масла Fomblin на поверхности ловушки и вставки, но эта проблема существует и для варианта ловушки без вставки в связи с новой конструкцией установки.

Рассмотрена возможность дальнейшего увеличения базы экстраполяции за счет увеличения количества вставок. Новые вставки размещены аналогично первой вставке, но с уменьшением радиуса на 10 см для каждой последующей. Полученные значения точности измерения времени

жизни нейтрона в результате энергетической экстраполяции в зависимости от количества вставок показаны на рис. 6. Также на графике показана точность измерения времени жизни нейтрона с использованием магнитной ловушки при тех же условиях. Магнитная ловушка захватывает меньшее по сравнению с материальной количество нейтронов из-за меньшего объема и возможности захвата только одной компоненты поляризации. Но с помощью магнитной ловушки можно измерить прямое время хранения, а при использовании материальной — нужно строить экстраполяцию, точность которой существенно меньше, чем точности используемых в ней времен хранения нейтронов. Таким образом, точность измерения времени жизни нейтрона с магнитной ловушкой лучше, чем с материальной при одинаковых условиях (одинаковая, если в материальной ловушке использовать 3 вставки).

ТУРБИННЫЙ ЭФФЕКТ

При взаимодействии УХН с движущимися поверхностями может происходить изменение их энергии (так называемый турбинный эффект). Следует отметить, что возможно как увеличение, так и уменьшение энергии нейтронов. В предыдущих экспериментах [4–7] с захватом УХН гравитационной ловушкой при помощи ее поворота ловушка была изготовлена так, чтобы иметь форму тела вращения, что необходимо для избежания турбинного эффекта. В работах [4, 5] использовали две сменные ловушки УХН разных размеров. Первая ловушка — квазисферическая, состоящая

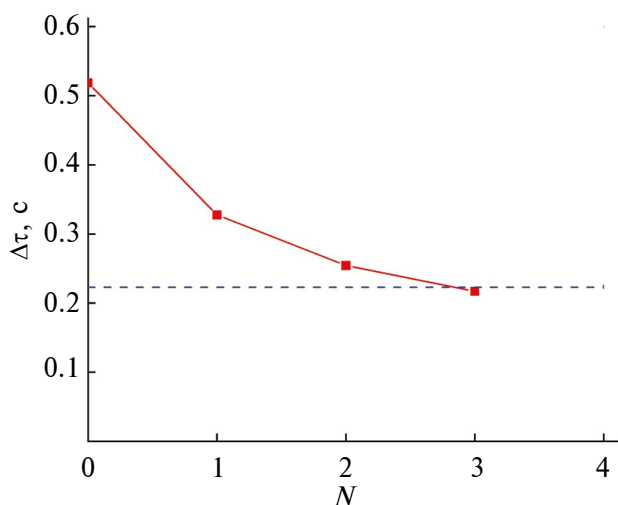


Рис. 6. Относительная точность измерения времени жизни нейтрона с применением материальной ловушки в зависимости от количества вставок. Пунктирной линией показана точность измерения с магнитной ловушкой при аналогичных условиях.

из цилиндра, который увенчан двумя усеченными конусами, вторая ловушка — цилиндрическая. В работах [6, 7] применяли одну цилиндрическую ловушку, в которую опускали путем поворота цилиндрическую вставку, имеющую ту же ось вращения, что и ловушка.

Поскольку поверхность предлагаемой в настоящей работе магнитной ловушки не имеет форму тела вращения, при ее поворотах будет возникать турбинный эффект. Методом Монте-Карло проведено моделирование данного эффекта на разных стадиях эксперимента. Вычислена трансформация нейтронного спектра с течением времени в зависимости от скорости поворота ловушки. Получено, что при захвате нейтронов ловушкой происходит, преимущественно, нагрев УХН, а при выпуске нейтронов на детектор — преимущественно, их охлаждение. Следствием нагрева нейтронов при захвате ловушкой может явиться возникновение эффекта “неполного наблюдения”, который состоит в том, что после короткого времени удержания из ловушки частично не успевают выйти нейтроны с энергией выше гравитационного барьера удержания. Для оценки величины данного эффекта проведена серия расчетов и получено, что систематическая ошибка отсутствует при угле детектирования больше 7.5° .

ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ УХН

В работе [17] приведены обоснование использования и примеры применения трех методик оценки вероятности деполаризации нейтронов при хранении в магнитной ловушке: классической, квантовомеханической и приближенной методики, основанной на вычислении отношения частот. Классическая методика заключается в численном решении системы дифференциальных уравнений Блоха для различных начальных данных и вычислении среднего значения величины $\sin^2(\theta/2)$, где θ — угол между средним значением спина нейтрона и индукцией магнитного поля. Квантовомеханическая методика основана на поиске собственных функций оператора Гамильтона взаимодействия магнитного момента нейтрона с магнитным полем. Эта методика заключается в вычислении вероятности деполаризации нейтрона $p(t)$ в области ловушки, где магнитное поле удовлетворяет определенным требованиям. Приближенная методика состоит в расчете отношения частоты поворота магнитного поля ν к ларморовой частоте прецессии спина нейтрона ω в каждой точке шестимерного фазового пространства, усреднении этого отношения и последующем вычислении половины его квадрата.

На рис. 7 представлены результаты сравнения трех разработанных методик (частично описанных в [17]) в применении к траектории ультрахолодного нейтрона с начальными данными $x_0 = 4$ мм, $y_0 = -4$ мм, $z_0 = 160$ мм, $v_{x0} = 0.2$ м/с, $v_{y0} = 0$ м/с, $v_{z0} = -3$ м/с. Выбор начальной точки был обусловлен необходимостью выполнения в ней требований, накладываемых на магнитное поле для возможности квантовомеханической оценки вероятности деполяризации аналитической функцией $p(t)$, модуль начальной скорости был взят близким к максимальной скорости УХН.

Отметим, что, как показано в [17], число нейтронов, теряющихся в результате деполяризации, может быть оценено только после усреднения локальных значений по всему объему фазового пространства. Тем не менее представленный на рис. 7 пример служит доказательством того, что близкими друг к другу могут быть вероятности деполяризации, вычисленные вдоль выбранной траектории, а не только средние значения вероятностей.

Оценка вероятности деполяризации, выполненная по приближенной методике для всего объема хранения предлагаемой магнитной ловушки УХН, дала значение 7.2×10^{-10} , что обеспечивает относительную ошибку измерения времени жизни нейтрона менее 10^{-4} . Из этого следует, что применение новой ловушки в эксперименте по определению времени жизни нейтрона является принципиально возможным.

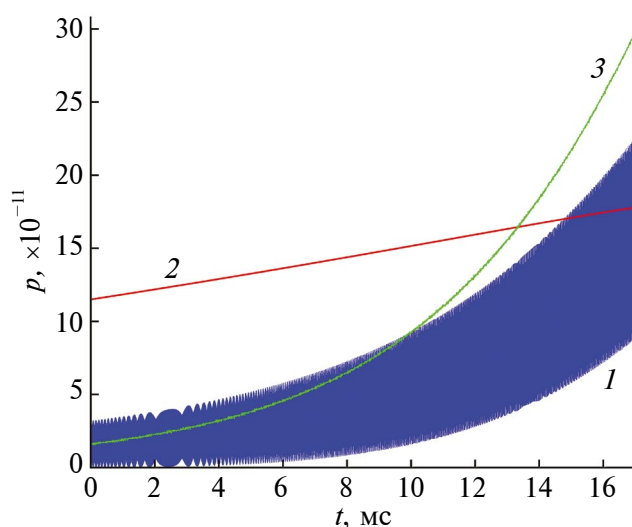


Рис. 7. Вероятность деполяризации УХН в зависимости от времени, вычисленная с помощью классической (1), квантовомеханической (2) и приближенной (3) методик.

РЕАКТОРНЫЙ КОМПЛЕКС “ПИК”

Эксперимент с предлагаемой установкой планируется провести на строящемся источнике УХН на реакторе “ПИК” (Гатчина). Нейтронный исследовательский реактор “ПИК” мощностью 100 МВт призван стать современным крупномасштабным пользовательским центром на базе самого мощного в мире стационарного источника нейтронов непрерывного действия, способного удовлетворить национальный и мировой спрос на исследования с помощью нейтронных пучков в ближайшие десятилетия [18]. Источник УХН представляют из себя камеру со сверхтекучим гелием, расположенную на выведенном пучке канала “ГЭК-4” в условиях низкой тепловой нагрузки. При потоке холодных нейтронов с длиной волны $\lambda = 9$ Å, $\Phi = 1 \times 10^9$ см⁻²с⁻¹Å⁻¹ скорость производства УХН в сверхтекучем гелии составляет 100 см⁻³с⁻¹. При такой производительности источника плотность УХН в экспериментальном объеме может достичь 200 см⁻³ [19]. На источнике запланирована программа исследования фундаментальных взаимодействий, включающая в себя измерение времени жизни нейтрона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования, связанные с измерением времени жизни нейтрона при помощи хранения УХН в магнитных ловушках, в настоящее время активно развивают [20–23]. В настоящей работе предложена конструкция универсальной ловушки УХН. Проведение эксперимента по измерению времени жизни нейтрона в этом случае возможно при размещении в одной установке сразу двух ловушек нейтронов на одной оси — материальной и магнитной. В результате поворота системы измерения можно проводить в разных ловушках при одинаковых условиях. Предлагаемый в проекте гравитационный захват УХН поворотной магнитной ловушкой является принципиально новым подходом, который до этого никогда не осуществляли. Моделирование эксперимента с учетом турбинного эффекта и деполяризации УХН показало принципиальную возможность использования новой магнитной ловушки. Измерения с установкой запланированы на строящемся источнике УХН на реакторе ПИК.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-22-00169, <https://rscf.ru/project/23-22-00169/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Serebrov A.P., Fomin A.K. // *Physics Procedia*. 2011. V. 17. P. 199.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.06.037>
2. Serebrov A.P. // *Physics-Uspekhi*. 2019. V. 62. P. 596.
<https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.11.038475>
3. Workman R.L., Burkert V.D., Crede V., Klempt E., Thoma U., Tiator L., Agashe K., Aielli G., Allanach B.C., Amsler C., Antonelli M., Aschenauer E.C., Asner D.M., Baer H., Banerjee S., Barnett R.M., Baudis L., Bauer C.W., Beatty J.J., Belousov V.I., Beringer J., Bettini A., Biebel O. et al // *Prog. Theor. Exp. Phys*. 2022. V. 2022. P. 083C01.
<https://doi.org/10.1093/ptep/ptac097>
4. Serebrov A., Varlamov V., Kharitonov A., Fomin A., Pokotilovski Yu., Geltenbort P., Butterworth J., Krasnoschekova I., Lasakov M., Tal'daev R., Vassiljev A., Zhrebtsov O. // *Phys. Lett. B*. 2005. V. 605. P. 72.
<https://doi.org/10.1016/j.physletb.2004.11.013>
5. Serebrov A.P., Varlamov V.E., Kharitonov A.G., Fomin A.K., Pokotilovski Yu.N., Geltenbort P., Krasnoschekova I.A., Lasakov M.S., Taldav R.R., Vassiljev A.V., Zhrebtsov O.M. // *Phys. Rev. C*. 2008. V. 78. P. 035505.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevC.78.035505>
6. Serebrov A.P., Kolomensky E.A., Fomin A.K., Krasnoschekova I.A., Vassiljev A.V., Prudnikov D.M., Shoka I.V., Chechkin A.V., Chaikovskiy M.E., Varlamov V.E., Ivanov S.N., Pirozhkov A.N., Geltenbort P., Zimmer O., Jenke T., Van der Grinten M., Tucker M. // *JETP Lett*. 2017. V. 106. P. 623.
<https://doi.org/10.1134/S0021364017220143>
7. Serebrov A.P., Kolomensky E.A., Fomin A.K., Krasnoschekova I.A., Vassiljev A.V., Prudnikov D.M., Shoka I.V., Chechkin A.V., Chaikovskiy M.E., Varlamov V.E., Ivanov S.N., Pirozhkov A.N., Geltenbort P., Zimmer O., Jenke T., Van der Grinten M., Tucker M. // *Phys. Rev. C*. 2018. V. 97. P. 055503.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevC.97.055503>
8. Ezhov V.F., Bazarov B.A., Geltenbort P., Kovrizhnykh N.A., Krygin G.B., Ryabov V.L., Serebrov A.P. // *Tech. Phys. Lett*. 2001. V. 27. P. 1055.
<https://doi.org/10.1134/1.1432348>
9. Ezhov V.F., Andreev A.Z., Glushkov A.A., Glushkov A.G., Groshev M.N., Knyazkov V.A., Krygin G.B., Ryabov V.L., Serebrov A.P., Bazarov B.A., Geltenbort P., Hartman F.J., Paul S., Picker R., Zimmer O., Kovrizhnykh N.A. // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol*. 2005. V. 110. P. 345.
<https://doi.org/10.6028/jres.110.051>
10. Ezhov V.F., Andreev A.Z., Ban G., Bazarov B.A., Geltenbort P., Hartman F.J., Glushkov A.G., Groshev M.G., Knyazkov V.A., Kovrizhnykh N.A., Naviliat-Cuncic O., Krygin G.B., Mueller A., Paul S., Picker R., Ryabov V.L., Serebrov A., Zimmer O. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. 2009. V. 611. P. 167.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.07.071>
11. Ezhov V.F., Andreev A.Z., Ban G., Bazarov B.A., Geltenbort P., Glushkov A.G., Knyazkov V.A., Kovrizhnykh N.A., Krygin G.B., Naviliat-Cuncic O., Ryabov V.L. // *JETP Lett*. 2018. V. 107. P. 671.
<https://doi.org/10.1134/S0021364018110024>
12. Walstrom P.L., Bowman J.D., Penttila S.I., Morris C., Saunders A. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. 2009. V. 599. P. 82.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.11.010>
13. Salvat D.J., Adamek E.R., Barlow D., Bowman J.D., Broussard L.J., Callahan N.B., Clayton S.M., Cude-Woods C., Currie S., Dees E.B., Fox W., Geltenbort P., Hickerson K.P., Holley A.T., Liu C.-Y., Makela M., Medina J., Morley D.J., Morris C.L., Penttila S.I., Ramsey J., Saunders A., Seestrom S.J., Sharapov E.I., Sjue S.K.L., Slaughter B.A., Vanderwerp J., VornDick B., Walstrom P.L., Wang Z., Womack T.L., Young A.R. // *Phys. Rev. C*. 2014. V. 89. P. 052501.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevC.89.052501>
14. Pattie R.W., Callahan N.B., Cude-Woods C., Adamek E.R., Broussard L.J., Clayton S.M., Currie S.A., Dees E.B., Ding X., Engel E.M., Fellers D.E., Fox W., Geltenbort P., Hickerson K.P., Hoffbauer M.A., Holley A.T., Komives A., Liu C.-Y., MacDonald S.W.T., Makela M., Morris C.L., Ortiz J.D., Ramsey J., Salvat D.J., Saunders A., Seestrom S.J., Sharapov E.I., Sjue S.K., Tang Z., Vanderwerp J., Vogelaar B., Walstrom P.L., Wang Z., Wei W., Weaver H.L., Wexler J.W., Womack T.L., Young A.R., Zeck B.A. // *Science*. 2018. V. 360. P. 627.
<https://doi.org/10.1126/science.aan8895>
15. Gonzalez F.M., Fries E.M., Cude-Woods C., Bailey T., Blatnik M., Broussard L.J., Callahan N.B., Choi J.H., Clayton S.M., Currie S.A., Dawid M., Dees E.B., Filippone B.W., Fox W., Geltenbort P., George E., Hayen L., Hickerson K.P., Hoffbauer M.A., Hoffman K., Holley A.T., Ito T.M., Komives A., Liu C.-Y., Makela M., Morris C.L., Musedinovic R., O'Shaughnessy C., Pattie R.W., Jr., Ramsey J., Salvat D.J., Saunders V., Sharapov E.I., Slutsky S., Su V., Sun X., Swank C., Tang Z., Uhrich W., Vanderwerp J., Walstrom P., Wang Z., Wei W., Young A.R. // *Phys. Rev. Lett*. 2021. V. 127. P. 162501.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.127.162501>
16. Serebrov A.P., Fomin A.K., Kharitonov A.G., Varlamov V.E., Chechkin A.V. // *Tech. Phys.* 2013. V. 58. P. 1681.
<https://doi.org/10.1134/S1063784213110224>
17. Klyushnikov G.N., Serebrov A.P. // *JETP*. 2023. V. 137. P. 316.
<https://doi.org/10.1134/S1063776123090054>
18. Kovalchuk M.V., Voronin V.V., Grigoriev S.V., Serebrov A.P. // *Cryst. Rep.* 2021. V. 66. P. 195.
<https://doi.org/10.1134/S1063774521020061>
19. Fomin A.K., Serebrov A.P. // *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2022. V. 16. P. 1012.
<https://doi.org/10.1134/S1027451022060088>
20. Materne S., Picker R., Altarev I., Angerer H., Franke B., Gutmiedl E., Hartmann F.J., Müller A.R., Paul S.,

- Stoepler R. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A. 2009. V. 611. P. 176.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.07.055>
21. Leung K.K.H., Geltenbort P., Ivanov S., Rosenau F., Zimmer O. // Phys. Rev. C. 2016. V. 94. P. 045502.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevC.94.045502>
22. Bazarov B.A., Ezhov V.F., Kovrizhnykh N.A., Ryabov V.L., Andreev A.Z., Glushkov A.G., Knyaz'kov V.A., Krygin G.B. // Tech. Phys. Lett. 2016. V. 42. P. 663.
<https://doi.org/10.1134/S1063785016070038>
23. Roß K.U., Towards a High Precision Measurement of the Free Neutron Lifetime with tauSPECT. Ph.D. thesis, Mainz: Johannes Gutenberg Universität. 2021.
<http://doi.org/10.25358/openscience-6540>

Rotating Magnetic Gravitational Trap for Storing Ultracold Neutrons

A. P. Serebrov^{1, *}, A. K. Fomin¹, G. N. Klyushnikov¹, A. O. Koptukhov¹, A. N. Murashkin¹

¹National Research Centre “Kurchatov Institute” — Petersburg Institute of Nuclear Research,, Gatchina, 188300 Russia

*e-mail: serebrov_ap@pnpi.nrcki.ru

The paper proposes an experiment to measure the neutron lifetime by storing ultracold neutrons in a rotating magnetic trap. The magnetic trap is a set of NdFeB permanent magnets. By rotating the trap around a horizontal axis, it is possible to carry out gravitational capture of ultracold neutrons and their holding. A design option is presented when two traps are located in one installation on the same axis: material and magnetic. The sensitivity of the magnetic trap was assessed in comparison with the material one under equal measurement conditions. One of the factors influencing the systematic error of the experiment will be the process of neutron depolarization in a magnetic field. Therefore, the paper considers the issue of developing a magnetic system that minimizes the probability of neutron depolarization. The so-called turbine effect is also considered, which can manifest itself in a change in the energy of ultracold neutrons during rotation due to interaction with the flat faces of the trap. The proposed gravitational capture of ultracold neutrons in a magnetic trap is a fundamentally new approach that has never been implemented before. The experiment can be carried out on the ultracold neutron source under construction at the PIK reactor.

Keywords: ultracold neutrons, neutron lifetime.

УДК 548.4:539.261:543.427.3

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЛОКАЛЬНО НЕОДНОРОДНЫХ, УПРУГИХ И МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ В Mn–Zn ФЕРРИТАХ

© 2024 г. З. А. Самойленко^а, Н. Н. Ивахненко^{а, b, *}, Е. И. Пушенко^а,
М. Ю. Бадекин^{б, c, **}, В. Я. Сычева^а

^аДонецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, 283048 Россия

^бРоссийский государственный аграрный университет — МСХА им. К.А. Тимирязева, Москва, 127434 Россия

^сДонецкий государственный университет, Донецк, 283001 Россия

*e-mail: yulduz19.77@mail.ru

**e-mail: korund2002@list.ru

Поступила в редакцию 12.01.2024 г.

После доработки 22.03.2024 г.

Принята к публикации 22.03.2024 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, рентгеновской спектроскопии и теоретической физики исследованы закономерности изменения атомной, электронной и магнитной подсистем в ферритах переменного состава $Mn_xZn_yFe_zO_4$, связанные с образованием кластеров, различающихся составом катионов. Экспериментально обнаруживаемые кластеры, проявляющиеся на рентгенограммах в виде гало, характеризуются определенной суперпозицией состояний ионов, магнитный момент которых зависит не только от спина электрона, но также и от его орбитального момента и спина ядра. Обнаружен фазовый переход в мезоскопической кластерной структуре от марганецсодержащих кластеров, обусловленных взаимодействием трехвалентных ионов марганца с ионами кислорода, к кластерам с преобладанием двух- и трехвалентных ионов марганца с ионами кислорода. Обнаружено, что кластеризованная структура марганец-цинковых ферритов ответственна за появление магнитных свойств экстремального характера, максимум соответствует изменению доминирующего вида кластеров. Обнаружено, что при увеличении массовой плотности происходит переселенность энергетических состояний — уменьшение количества состояний низкоэнергетической электронной группы и увеличение высокоэнергетической в виде седловины поверхности Ферми. Установлено, что особенности конденсации основных и мягких мод комплексов (кластеров), содержащих ионы марганца и кислорода, приводят к изменениям физических параметров образцов.

Ключевые слова: феррит $Mn_xZn_yFe_zO_4$, атомная структура, мезоскопическая неоднородность, электронная структура, ферромагнетизм, “струнная” теоретическая модель, электромагнитные свойства, кластеры, зарядовая плотность, фазовый переход.

DOI: 10.31857/S1028096024080072, **EDN:** ELMLID

ВВЕДЕНИЕ

В современном окружающем мире очень важным становится вопрос совершенствования цифровых технологий. Для этого создают и исследуют новые материалы с функциональными физическими свойствами — электрическими, магнитными, химическими [1–5]. Актуальными материалами являются многокомпонентные твердые растворы, например, ферриты. Повышенный интерес к ним связан с многообразием кристаллических структур (шпинельная, магнето-

плюмбитовая, гранатовая), неэквивалентностью кристаллохимических состояний ионов, различных обменных взаимодействий и разнообразием свойств. Широко распространены и изучены ферриты со структурой шпинели.

Магнитные свойства марганец-цинковых ферритов (Mn–Zn) определяются не только элементарным составом, но и структурой с участием двух- и трехмерных дефектов. Уменьшение размера зерна до размера одного домена полезно для уменьшения ряда характеристик, работа-

ющих на высоких частотах. Процесс спекания при низких температурах является эффективным методом получения мелкозернистых ферритов. Целый ряд соавторов [6–8] исследовал процесс спекания Mn–Zn ферритов при низких температурах. Образцы с размером зерна 0.6 и 1.7 мкм были получены в результате спекания при 960°C и 1100°C соответственно. Однако уплотнение мелких зерен очень затруднительно. Один из полезных способов решения этой проблемы — использование жидкофазных добавок для спекания, которые индуцируют компактирование в условиях относительно низких температур спекания. В некоторых работах сообщали о применении добавок в Mn–Zn ферритах для ускорения спекания в жидкой фазе [9, 10]. Таким образом, добавление спекающей добавки является эффективным методом получения плотных ферритов. Именно такие ферриты обладают высокой проницаемостью, низкими потерями мощности и высокой рабочей температурой [11, 12]. Также авторы [13–16] отмечают положительное влияние легирующих добавок для ряда электромагнитных параметров.

Именно исследование взаимосвязи атомной и электронной структур является решением сложной проблемы для прогнозирования и улучшения физических свойств веществ [17–20].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые Mn–Zn ферриты получены в технологическом процессе [21] бестигельной зонной плавки с бесконтактным нагревом материала сфокусированным зеркальной системой мощным потоком света дуговой ксеноновой лампы. Ферриты существенно различались концентраций химических элементов, сочетания которых формируют катионную подрешетку типа шпинели. В исследованной системе образцов одновременно присутствуют вакансии в катионной и анионной подрешетках, что способствует образованию сложных дефектов мезоскопического порядка (кластеров) [22], чему и посвящена настоящая работа (табл. 1).

Статистические искажения атомного порядка, накапливающиеся в структуре, проявляются в изменении параметра кубической решетки различных образцов ферритов. Изменение периода кристаллической решетки ферритов — один из критериев изменения их состава и состояния. Период решетки необходим для определения плотности, вычисленной на основе объема и массы элементарной ячейки:

$$\rho = \frac{n\mu}{N_A V^3},$$

где $n = 8$ для феррошпинелей, μ — молярная масса формульной единицы, N_A — число Авогадро, V — объем элементарной ячейки. Для кубических кристаллов $V = a^3$. Относительная погрешность определения плотности твердых фаз составляет $\pm 0.05\%$.

В исследуемых материалах плотность служила параметром, характеризующим высокодефектное состояние структуры, а именно катионные и анионные вакансии, разновалентные ионы в “октаэдрических” и “тетраэдрических” позициях, сложные дефекты кластерного типа. Параметр плотности — индикатор изменения структурного типа, учитывает массу ионов. Следовательно, плотность — параметр синтеза образцов.

Одной из основных особенностей Mn–Zn ферритов является наличие катионов нескольких типов с разной валентностью ($\text{Mn}_A^{2+}, \text{Mn}_B^{3+}, \text{Fe}_{A,B}^{3+}, \text{Fe}_B^{2+}$), которые заселяют различные тетраэдрические и октаэдрические позиции [23]. В исследуемых ферритах дефектность структуры проявляется в неравномерном распределении ионов железа и марганца в решетке [24]. Присутствие ионов марганца и железа с переменной валентностью искажает решетку и содействует формированию кластеров мезоскопического размера в шпинельной структуре феррита. Ионы цинка характеризуются устойчивым зарядовым состоянием, и их влияние связано с отличным от других ионов в шпинели размером.

Химический состав образцов анализировали химики в лаборатории института ДонФТИ им. А.А. Галкина. Для анализа атомной структуры дальнего и мезоскопического порядков были получены и проанализированы дифракционные картины Mn–Zn ферритов (CrK_α -излучение) аналогично методике, примененной в [25]. Подобно [26] были получены рентгеновские эмиссионные спектры $\text{MnK}_{\beta,\beta'}$ в ферритах $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$. В качестве реперной линии для определения энергетического положения $\text{MnK}_{\beta,\beta'}$ использовали линию $\text{FeK}_{\beta 1}$ на спектрограммах порошка оксида железа, нанесенного на поверхность исследуемого феррита. На спектрограммах одновременно фиксировали линии $\text{MnK}_{\beta 1}$ и $\text{FeK}_{\beta 1}$.

Рентгеновские эмиссионные спектры были получены с помощью облучения тонкого (не более 500 Å) поверхностного слоя образца электронным пучком (напряжение не более 10 кВ), что не вызывало его нагрев и позволяло получать информацию об изменении электронной структуры марганца. Спектр регистрировали на рентге-

Таблица 1. Свойства ферритов $Mn_xZn_yFe_zO_4$

Образец	Химический состав ферритов	Рентгеновская плотность ρ , г/см ³	a , Å	a_{444} , Å
№ 1	$0.50Fe_2O_3 + 0.30MnO + 0.20ZnO$	5.03	8.460	8.50
№ 2	$0.54Fe_2O_3 + 0.29MnO + 0.17ZnO$	5.06	8.462	8.44
№ 3	$0.60Fe_2O_3 + 0.14MnO + 0.26ZnO$	5.10	8.438	8.48
№ 4	$0.59Fe_2O_3 + 0.24MnO + 0.17ZnO$	5.13	8.476	8.54
№ 5	$0.46Fe_2O_3 + 0.30MnO + 0.24ZnO$	5.14	8.464	8.50

новской пленке в длинноволновом рентгеновском спектрографе ДРС-2. В качестве отражающего кристалла использовали кварц с постоянной решетки $d = 4.2457$ Å и отражающими плоскостями $(10\bar{1}0)$. Физические свойства, в том числе электромагнитные параметры, были определены по общепринятым методикам [27, 28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно рентгеновским данным (рис. 1) все образцы были однофазными и содержали фазу шпинели с изменяющимся содержанием кислорода и параметром решетки (табл. 1), найденным по отдельным межплоскостным расстояниям (hkl) с использованием формулы для кубической структуры. Изменения состава, параметра решетки и рентгеновской плотности Mn–Zn феррошпинелей (табл. 1) свидетельствуют о мезоскопическом, т.е. кластерном характере дефектности структуры.

Проведенные исследования Mn–Zn ферритов показывают концентрационные структурные неоднородности [29] в шпинельной решетке, возникающие в результате искажений матричной структуры в виде полей упругих деформаций. Искращения в семействе высокоиндексных плоскостей, проявляющиеся в расщеплении дифракционных отражений (рис. 1), сопровождаются формированием кластеров мезоскопического размера с преобладанием ионов марганца или железа. Кластеры визуализируются в виде диффузных максимумов во всем угловом интервале дифракционной картины. Кластеры в твердых растворах ферритов исследованы в более ранних работах [30].

Обнаружен фазовый переход в мезоскопической кластерной структуре (образец № 3) от марганецсодержащих кластеров, обусловленных взаимодействием трехвалентных ионов марганца с ионами кислорода, к кластерам с преобладанием двух- и трехвалентных ионов марганца с ионами

кислорода. В случае образцов № 1 и № 5 кластеры с содержанием ионов железа не выявлены (табл. 2). Для образцов № 2 и № 4 характерно присутствие кластеров всех видов: α - Fe_2O_3 , γ - Mn_2O_3 , и γ - Mn_3O_4 , что проявилось на дифракционных картинах в виде диффузных максимумов в интервалах углов 49° – 60° и 60° – 71° (рис. 1).

Фазы γ - Mn_2O_3 и γ - Mn_3O_4 характеризуются тетрагональной и ромбической решетками, а α - Fe_2O_3 — ромбоэдрической, что является реакцией матричной структуры, испытывающей искажения тетрагонального ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), ромбического ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) и ромбоэдрического ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$) типов. Измеряя ширину диффузных максимумов для исследуемых образцов, углы по методике [31] (длина волны λ CrK_α -излучения), оценили линейный размер кластеров по формуле:

$$m = \frac{\lambda}{4\pi\eta} k,$$

$$\eta = \left(\frac{B}{D} - 0.0046\theta \right) (0.004 + 0.084 \cos\theta) \frac{1}{19},$$

где параметр η — безразмерный коэффициент, связывающий размеры кластеров с шириной диффузного максимума при учете геометрических параметров регистрируемой рентгеновской камеры, B — ширина диффузного максимума, D — диаметр фокусного пятна на образце, k — коэффициент анизотропии формы кластеров, для энергетически более выгодных плоских кластеров согласно [32] $k = 3$ (табл. 3).

Таким образом, в Mn–Zn ферритах кластеры различаются не только размерами, но и фазовой принадлежностью. На всех дифракционных картинах (рис. 1) показаны отражения, принадлежащие кластерам, представляющим собой мезоскопические группировки атомов в матричной структуре феррошпинели с дальним порядком. В исследуемых материалах кластеры представ-

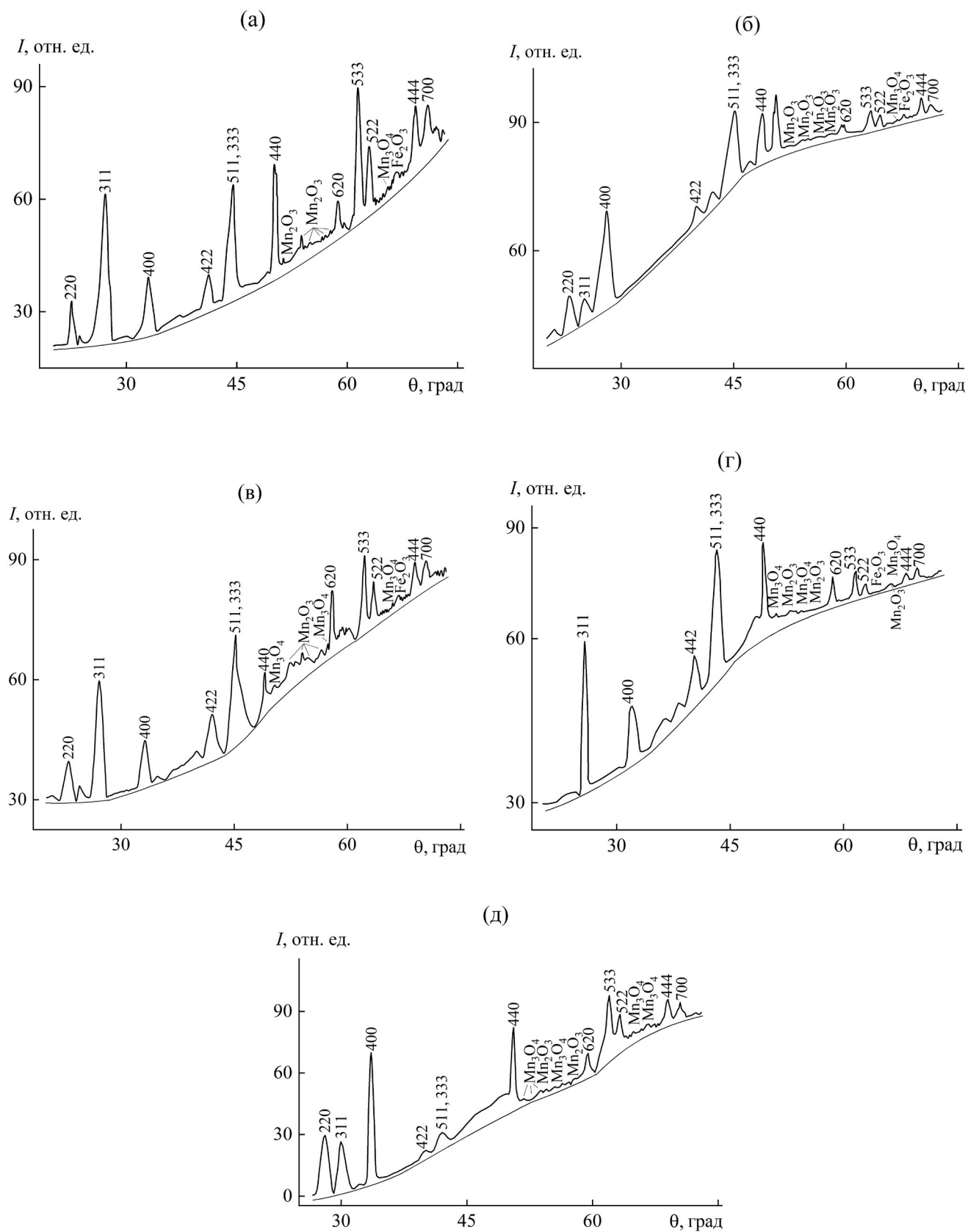


Рис. 1. Дифракционные картины образцов ферритов $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$: № 1 (а); № 2 (б); № 3 (в), № 4 (г); № 5 (д).

Таблица 2. Интенсивности диффузного рассеяния на кластерах в ферритах $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$

Образец	$I(\text{Mn}_2\text{O}_3)$, отн. ед.	$I(\text{Mn}_3\text{O}_4)$, отн. ед.	$I(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, отн. ед.
№ 1	650	250	—
№ 2	700	100	320
№ 3	800	200	30
№ 4	350	500	350
№ 5	540	1100	—

Таблица 3. Размеры аморфных и аморфно-кристаллических кластеров в ферритах $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$

Образец	m_a , Å	m_c , Å
№ 1	60	650
№ 2	140	380
№ 3	230	1150
№ 4	200	650
№ 5	40	520

ляют собой крупномасштабные флуктуации химического и атомного порядка в матричной структуре феррошпинели с дальним порядком.

С целью качественного и количественного анализа состава кластеров использовали модель, основанную на понятиях о конденсации локальных мягких оптических и акустических фононных мод [33, 34]. Мягкие колебательные моды представляют собой нормальные колебания квазиодномерной цепочки, которые через промежуточный ион ${}_d\text{Mn}$ связываются с другими цепочками (основными модами). В зависимости от температуры наблюдается конденсация мод с проявлением макроскопически заполненного основного состояния, т.е. можно говорить об образовании “струны”.

Магнитные комплексы ${}_2\text{O}^- - {}_4\text{Mn}^+$ определяются вектором состояния $|F; m\rangle$. В данном случае F — квантовое число полного углового момента магнитных ионов, $m = (3\cos^2\Theta - 1)$ — параметр направленности валентных связей с учетом локальной тригональной симметрии, Θ — угол между осью OZ и локальной осью симметрии. Зарядовые и магнитные состояния ионов в квазидвумерных цепочках основной и мягкой мод соответствуют обозначениям, принятым в [33, 34]. В качестве ${}_d\text{Mn}$ могут быть ионы ${}_4\text{Mn}^+(5/2)$, ${}_3\text{Mn}^{2+}(3)$, ${}_3\text{Mn}^{2+}(2)$, ${}_2\text{Mn}^{3+}(7/2)$, ${}_2\text{Mn}^{3+}(3/2)$, ${}_2\text{Mn}^{3+}(5/2)$, где в круглых скобках указаны квантовые числа полного углового момента ионов. Эти ионы выполняют промежуточную роль при косвенном анизотропном обмене. Стабилизация квазиодномерной структу-

ры кластеров осуществляется за счет конденсации мягких колебательных мод цепочек.

На рис. 2 представлена тонкая структура эмиссионных рентгеновских спектральных линий MnK_β для ферритов, различающихся концентрационным соотношением электронной плотности при разложении β_1 -линии для теоретически полученных значений энергии $E_1, \dots, E_6$. Анализ тонкой структуры мультиплета MnK_{β_1} позволил проследить особенности перераспределения электронов валентной полосы марганца в $\text{Mn}-\text{Zn}$ феррите в зависимости от его содержания и сравнить со спектром железа.

В рентгеновских спектрах $\text{MnK}_{\beta\beta'}$ интегрируется влияние соседних ионов на ион марганца во всех позициях структуры, т.е. когда нет искажений, когда искажения лишь в первой координатной сфере и при наличии дефектов мезоскопических размеров. Эта особенность спектров $\text{MnK}_{\beta\beta'}$ позволяет проследить перераспределение $3p$ - и $3d$ -электронов марганца. Линия β' отражает локализованные состояния при взаимодействиях $p-d$, а линия β_1 — состояния при взаимодействиях $d-d$. Между электронными группами p - и d -состояний преобладают силы кулоновского характера. Их ослабление способствует пространственной локализации группы p -электронов, что в спектре выражается обособлением мультиплета β' от β_1 . Усиление же кулоновского взаимодействия $p-d$ -электронов проявляется в сближении максимумов β' и β_1 и характеризует усиление меж-

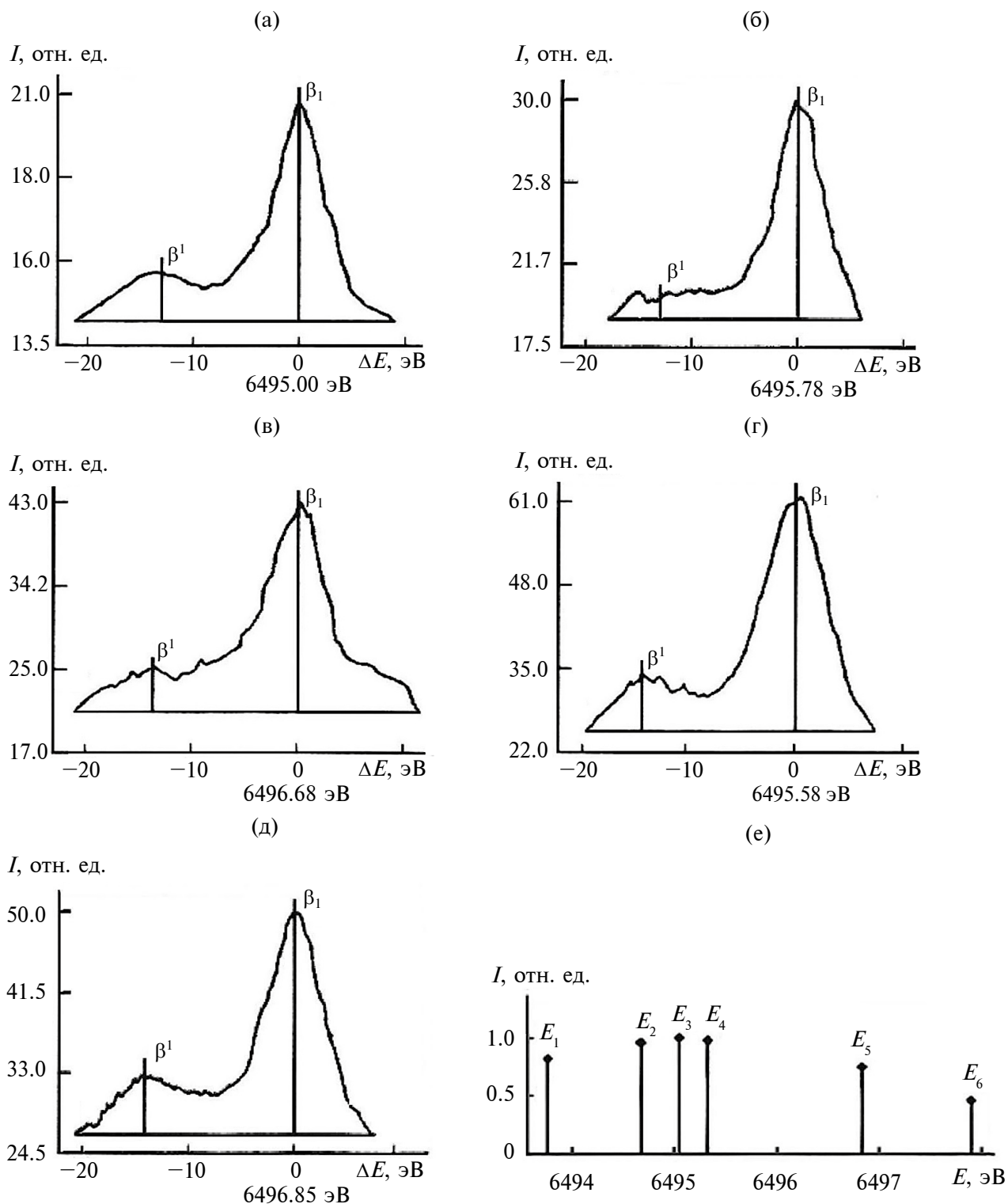


Рис. 2. Зависимости интенсивностей I линий $\text{MnK}\beta_1$ от $\Delta E = E_{ij} - E_{0\tau}$ для образцов ферритов MnZnFeO_4 : № 1 (а); № 2 (б); № 3 (в); № 4 (г); № 5 (д). На оси абсцисс ноль соответствует началу отсчета энергии от $E_{0\tau}$, где $E_{0\tau}$ — энергетическое положение центра тяжести линии β_1 . Штрихграмма значений энергии $\text{MnK}\beta_1$ -спектра образца № 1 (е).

атомного взаимодействия марганца с другими элементами.

Из рис. 2 видно, что при переходе от образца № 1 к № 5 происходит перезаселение подзон, о чем свидетельствует инверсное изменение интенсивности в области максимума K_{β_1} . Размытость пика β_1 в случае образца № 2 связана с неустойчивой электронной подсистемой. Для образцов № 3 и № 4 характерна максимальная заселенность, соответствующая пику K_{β_1} , причем в случае образца № 3 имеет место локализация заселенностей, проявляющаяся в расщеплении β_1 на склонах (рис. 2). Правильные формы линии β_1 в случае образцов № 1 и № 5 свидетельствуют об обменном взаимодействии при квантовых переходах. Происходит перезаселение низкоэнергетических электронных уровней и высокоэнергетических.

Подходы, основанные на электронной плотности, позволяют выявить некоторые особенности строения твердых тел, обусловленные такого рода взаимодействиями, в частности, существование термодинамически равновесных гетерогенных структур в металлических системах с крупномасштабными неоднородностями локального порядка. К ним относятся упорядоченные сплавы с большими периодами, кристаллы, в которых возникают волны зарядовой плотности, неупорядоченные сплавы [35]. Таким образом, сложная дефектность атомного порядка, состоящая в сосуществовании дальнего, ближнего и мезоскопического порядков в кристаллической структуре ферритов $Mn_xZn_yFe_zO_4$, сопровождается неравномерным распределением плотности валентных электронов марганца.

Рассмотрим зависимость эффективной зарядовой плотности и истинной от дискретных значений энергии. Эффективная зарядовая плотность описывается уравнением $\rho_z = 1.76E + 6492$, а истинная — $\rho_z = C_1 + 2C_2 + 3C_3$, где C_1 , C_2 и C_3 — весовые коэффициенты, показывающие количественное содержание соответствующих ионов марганца ${}_4Mn^+$, ${}_2Mn^{3+}$, ${}_3Mn^{2+}$. Отличие эффективной зарядовой плотности от истинной связано с различными квантовыми состояниями диамагнитного иона ${}_dMn$, на внутренних оболочках которого есть дипольный момент электрической природы, ион находится в двух состояниях — 2^+ и 3^+ . То есть зарядовое состояние сохраняется, а изменяется дипольный момент ионов Mn, и происходит плавный поворот и рост эффективной зарядовой плотности от E_1 до E_4 . Аналогично рост эффективной зарядовой плотности в интервале E_4 – E_6 также объясняется дипольным моментом на ионах Mn с различными квантовыми состояниями: $p = qr$ — дипольный

момент, где r задает орбиту дипольного момента, меняет его величину. Квантовые состояния задают радиус орбиты, т.е. изменение дипольного момента изменяет радиус орбиты. Таким образом, имеем дипольный момент трех видов.

Электронная конфигурация иона ${}_4Mn^+ 3d^4 4s^2$. Возникновение иона ${}_4Mn^+$ связано с переходом двух $3d$ -электронов с d -оболочки на $4s$ -оболочку первоначального иона ${}_1Mn^{2+}$ с электронной оболочкой $3d^5$. Образующиеся пустые d -состояния можно описывать в терминах d -дырок. Эффективный квадрупольный момент электрической природы создают $4s^2$ -электроны с противоположно направленными спинами, находящиеся на одном уровне, и две дырки на $3d$ -уровне с противоположно направленными спинами. Они могут также создавать два связанных дипольных момента, если $4s^2$ -электронная пара локализована на ионе. Если пара делокализована, то будет квадрупольный момент, который приводит к реализации механизма косвенного обменного взаимодействия между магнитными ионами ${}_4Mn^0$ и комплексами $({}_2O^- - {}_4Mn^+)$.

Электронная конфигурация иона ${}_3Mn^{2+} 3d^4 4s^-$. Его появление можно рассматривать как результат перехода одного $3d$ -электрона с d -оболочки на $4s$ -оболочку первоначального иона ${}_1Mn^{2+}$ с электронной оболочкой $3d^5$, $4s$ -электрон и d -дырка связываются в электронно-дырочную пару (s - d -типа) с образованием дипольного момента электрической природы. Спиновый момент создан $4s$ -электроном, спин которого направлен противоположно полному моменту $3d$ -оболочки. Для этого иона дипольный момент равен нулю. Электронная конфигурация иона ${}_2Mn^{3+} 3d^4 4s$. Спиновый момент создает $4s$ -электрон, спин которого сонаправлен с полным моментом $3d$ -оболочки.

Таким образом, зависимость эффективной и истинной зарядовой плотности от дискретных значений энергии отражает истинный и приближенный переход от дипольного момента ${}_3Mn^{2+}$. Дипольная неустойчивость проявляется в виде симметрии системы и в результате того, что системы с собственными дипольными моментами могут иметь две равновесные конфигурации, различающиеся направлениями моментов, переходы между которыми меняют свойства. В случае исследуемых образцов при минимальной энергии $E = E_1$ преобладает дипольный момент ${}_4Mn^+$, при повышении энергии $E = E_4$ добавляется суперпозиция ${}_3Mn^{2+}$ и ${}_2Mn^{3+}$ и уменьшается ${}_4Mn^+$. При энергии $E = 6495.20$ эВ присутствует в основном ${}_3Mn^{2+}$. При энергии $E_6 = 6497.30$ эВ домини-

рует ${}_2\text{Mn}^{3+}$.

На рис. 3 показана схема поведения мягких мод ветвей в рамках струнной модели. Согласно модели, энергетическая щель между активными валентной зоной и зоной проводимости, параметры порядка для мягких оптических (2Δ) и акустических ($2\Delta_q$) мод валентных связей определяются выражениями:

$$E_d = 2\pi n_{F1} m_1, 2\Delta = n_{F2} b_0 m_2,$$

$$2\Delta_q = n_{F2} b_0 m_3, i = 1, 2, 3,$$

$$M_i = 3\cos^2\theta_i - 1, b_0 = b_1 \gamma_n / 2\pi,$$

$$b_1 = 117.68308 \text{ Кэ·мэВ/МГц},$$

где n_{Fi} — число магнетонов Бора μ_B магнитного иона, m_i — параметр направленности валентных связей, записанный с учетом локальной тригональной симметрии, γ_n — ядерное гиромагнитное отношение промежуточного диамагнитного иона, участвующего в косвенном обмене. Получены четыре квазиоптические $\epsilon_1, \epsilon_3, \epsilon_5, \epsilon_7$ и четыре квазиакустические $-\epsilon_6, -\epsilon_8, \epsilon_2, \epsilon_4$ ветви выше уровня Ферми:

$$2\epsilon_1 = \epsilon_{q1} + \epsilon_{01}, 2\epsilon_3 = \epsilon_{q2} + \epsilon_{02},$$

$$2\epsilon_5 = \epsilon_{q3} + \epsilon_{01}, 2\epsilon_7 = \epsilon_{q4} + \epsilon_{02},$$

$$-2\epsilon_6 = -\epsilon_{q3} + \epsilon_{01}, -2\epsilon_8 = -\epsilon_{q4} + \epsilon_{02},$$

$$2\epsilon_2 = -\epsilon_{q1} - \epsilon_{01}, 2\epsilon_4 = \epsilon_{q2} - \epsilon_{02},$$

где введены следующие обозначения ($b_q = 0.30907377$):

$$\epsilon_{01}^2 = E_0^2 + \Delta^2, \epsilon_{02}^2 = E_0^2 - \Delta^2,$$

$$\epsilon_{q1}^2 = \epsilon_{01}^2 + \Delta_{q1}^2, \epsilon_{q2}^2 = \epsilon_{02}^2 + \Delta_{q2}^2,$$

$$\epsilon_{q3}^2 = \epsilon_{01}^2 - \Delta_{q1}^2, \epsilon_{q4}^2 = \epsilon_{02}^2 - \Delta_{q2}^2,$$

$$\Delta_{q1} = b_1 \epsilon_{01}, \Delta_{q2} = b_q \epsilon_{02}.$$

Ниже уровня Ферми спектр имеет симметричную описанной модели структуру ветвей. Его характерная особенность — появление восьми квазиоптических ветвей вблизи уровня Ферми как результат конденсации мягких квазиакустических мод с параметрами порядка Δ_{q1}, Δ_{q2} . Появление ветвей $-\epsilon_6, -\epsilon_8, \epsilon_2, \epsilon_4$ связано с эффектом поднятия (опускания) уровней валентной зоны (зоны проводимости) ниже (выше) уровня Ферми. Ветви ϵ_2, ϵ_4 ($-\epsilon_6, -\epsilon_8$) образованы уровнями зоны проводимости (валентной зоны). С одной стороны, возникает ситуация типа фазового перехода диэлектрик—металл, когда уровни валентной зоны становятся выше уровней зоны проводимости. С другой стороны, при $\Delta = 0$ (для кристаллографических направлений типа $[111]$ с $m_2 = 0$ либо для ионов в состоянии с $n_{F2} = 0$) имеет место попарное вырождение энергии $-\epsilon_6 = -\epsilon_8, \epsilon_2 = \epsilon_4$. Конденсация мягкой квазиоптической моды с $\Delta \neq 0$ приводит к снятию указанного вырождения. С увеличением Δ внешние ветви $-\epsilon_6, \epsilon_4$ квартета расталкиваются, а внутренние ветви $-\epsilon_8, \epsilon_2$ сближаются и затем при некотором критическом значении Δ пересекаются (что указывает на возможную смену регулярного режима на стохастический в поведении физических параметров, связанных с данным спектром).

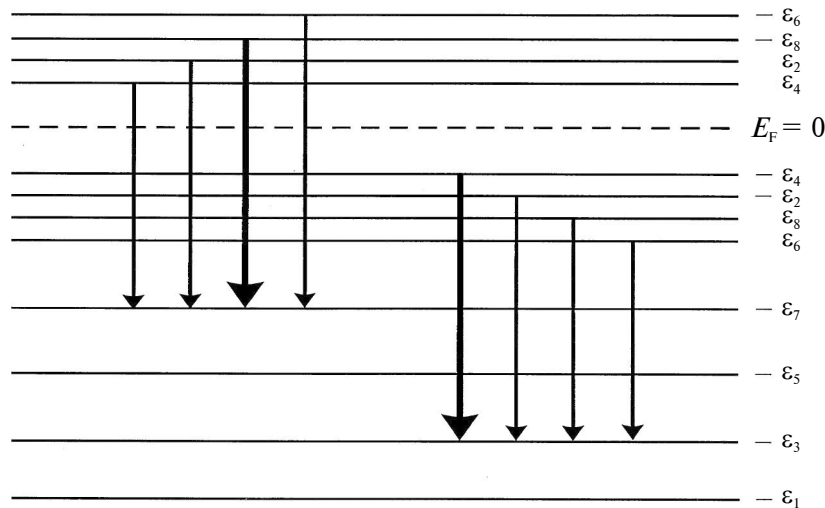


Рис. 3. Схема механизма рассеяния рентгеновских лучей.

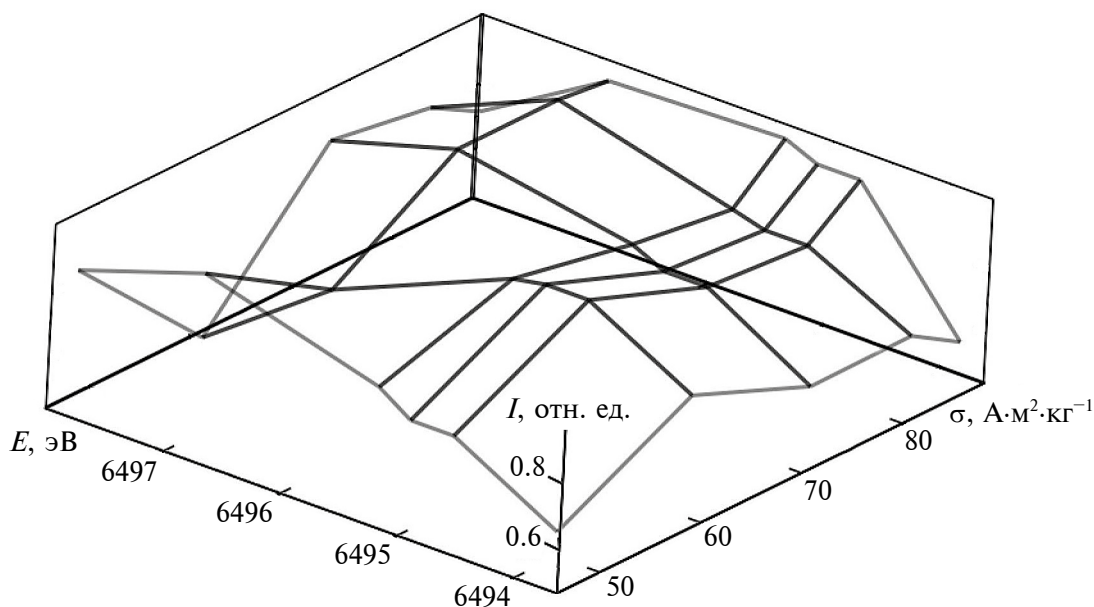


Рис. 4. Аномальное поведение интенсивности эмиссионных спектров $MnK_{\beta 1}$ в зависимости от энергии электронных состояний и удельной намагниченности насыщения σ Mn–Zn ферритов.

На рис. 4 показано поверхностное распределение интенсивности линии $MnK_{\beta 1}$ от удельной намагниченности насыщения и энергии квантовых уровней. Форма поверхности напоминает модель

“седла” $\left[70 < \sigma < 80 \frac{A \cdot m^2}{kg} \right] \cup [6495 < E < 6497 \text{ эВ}]$,

что характеризует изменение перезаселенности энергетических состояний подзон в соответствии с квантовыми переходами $K_{\beta 1}$ для дискретных значений энергии $E_1, \dots, E_6$.

Наблюдающийся переход связан с уменьшением интенсивности в низкоэнергетической группе спектра и с ее усилением в высокоэнергетической группе. Это подтверждает инверсию, что соответствует области энергии Ферми, которая в данном случае граничная $E_3 = 6495.05$ и $E_4 = 6495.32$ эВ (рис. 2, 4). Седловина поверхности связана с обособленной заселенностью энергетических уровней и отдаленностью их друг от друга, что проявляется в виде холма и впадины. Неровности поверхности зависят от типа промежуточного иона dMn , преобладающего в образце. Например, за глубину потенциальной ямы ответственно расположение иона ${}_2Mn^{3+}(2)$ при $E_3 = 6495.05$ эВ в матричной кристаллической решетке феррита, а за гребень — ${}_2Mn^{3+}(3/2)$ при $E_5 = 6496.83$ эВ (рис. 2, 4). Из-за различного расположения промежуточных ионов возникает инверсная заселенность энергетических уровней, что приводит к изменению зарядово-магнитного взаимодействия

ферритов, сопровождающемуся переориентацией магнитных диполей ионов Mn и фазовым переходом диамагнетик–ферромагнетик с появлением ферромагнетизма типа Дзялошинского–Мория.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружена корреляция электронных и магнитных состояний ферритов в твердом растворе $Mn_xZn_yFe_zO_4$. При взаимодействии локально-неоднородных упругих, электростатических и магнитных полей феррит Mn–Zn стремится к самоорганизации с минимизацией электронной плотности. Экстремальное состояние соответствует критическим параметрам при фазовых переходах диамагнетик–ферромагнетик.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mansour S.F., Abdo M.A., El-Dek S.I. // J. Magn. Mater. 2017. V. 422. P. 105.
<http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.07.049>
2. Mansour S.F., Hemeda O.M., Abdo M.A., Nada W.A. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1152. P. 207.
<http://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.089>
3. Ji H.N., Lan Z.W., Xu Z.Y., Zhang H.W., Yu J.X., Li M.Q. // IEEE Trans. App. Supercond. 2014. V. 24.

- № 5. P. 1.
<http://doi.org/10.1109/TASC.2014.2340449>
4. Zhu N., Ji H., Shen C., Wu J., Niu J., Yang J., Farooq M.U., Li H., Niu X. // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2019. V. 29. № 2. P. 1.
<http://doi.org/10.1109/TASC.2018.2882416>
5. Marracci M., Tellini B. // IEEE Trans. Magn. 2013. V. 49. № 6. P. 2865.
<http://doi.org/10.1109/TMAG.2012.2219877>
6. Ying Y., Xiong X., Wang N., Zheng J., Yu J., Li W., Qiao L., Cai W., Li J., Huang H., Che S. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 12. P. 5924.
<http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.013>
7. Ying Y., Hu L., Li Z., Zheng J., Yu J., Li W., Qiao L., Cai W., Li J., Bao D., Che S. // Process. Mater. (Basel). 2023. V. 16. № 9. P. 3454.
<http://doi.org/10.3390/ma16093454>
8. Szczygieł I., Winiarska K., Sobianowska-Turek A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 134. P. 51. <http://doi.org/10.1007/s10973-018-7417-2>
9. Kaneva I.I., Kostishin V.G., Andreev V.G., Nikolaev A.N., Volkova E.I. // Modern Electron. Mater. 2015. V. 1. № 3. P. 76.
<http://doi.org/10.1016/j.moem.2015.11.003>
10. Jogi J.K., Singhal S.K., Joshi S.K., Jangir R. // Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Applications of Nanostructured Ferrites, Woodhead Publishing, 2023. P. 353.
<http://doi.org/10.1016/B978-0-443-18874-9.00009-6>
11. Praveena K., Chen H., Liu H., Sadhana K., Murthy S.R. // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 420. P. 129.
<http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.07.011>
12. Hussain A., Bai G., Huo H., Yi S., Wang X., Fan X., Yan M. // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 9. P. 12544.
<http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.193>
13. Kogias G., Zaspalis V.T. // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 6. P. 7639.
<http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.176>
14. Sun B., Chen F., Yang W., Shen H., Xie D. // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 349. P. 180.
<http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.09.006>
15. Wang S.F., Hsu Y.F., Chen C.H. // J. Electroceram. 2014. V. 33. P. 172.
<http://doi.org/10.1007/s10832-014-9943-z>
16. Wei Z., Zheng P., Zheng L., Shao L., Hu J., Zhou J., Qin H. // J. Mater. Sci.: Mater Electron. 2016. V. 27. P. 6048.
<http://doi.org/10.1007/s10854-016-4529-y>
17. Zhong Y.U., Zhongwen L., Shengming C., Yueming S., Ke S. // Rare Metals. 2006. V. 25. № 6. P. 584.
[http://doi.org/10.1016/S1001-0521\(07\)60150-8](http://doi.org/10.1016/S1001-0521(07)60150-8)
18. Zapata A., Herrera G. // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 7. P. 7853.
<http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.046>
19. Hajalilou A., Mazlan S.A. // Appl. Phys. A. 2016. V. 122. P. 680.
<http://doi.org/10.1007/s00339-016-0217-2>
20. Hajalilou A., Hashim M., Ebrahimi-Kahrizsangi R., Mohamed kamari H., Sarami N. // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 4. P. 5881.
<http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.032>
21. Шемяков А.А., Котельникова А.М., Пащенко В.П. // Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 7. С. 402.
22. Элиашберг Г.М. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников. М.: Мир, 1990. 505 с.
23. Пащенко В.П., Нестеров А.М., Дригибко Я.Г., Потапов Г.А. // Порошковая металлургия. 1994. Т. 373. № 5-6. С. 89.
24. Пащенко В.П., Даровских Е.Г., Потапов Г.А., Абрамов В.С., Топчиенк О.Б., Хапалюк Е.А. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 4. С. 547.
25. Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н., Пащенко В.П., Конаев О.В., Остафийчук Б.К., Гастюк И.М. // Журнал технической физики. 2002. Т. 72. Вып. 3. С. 83.
26. Самойленко З.А., Абрамов В.С., Ивахненко Н.Н. // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. Вып. 10. С. 1846.
27. Варшавский М.Т., Пащенко В.П., Мень А.Н. // Неорган. материалы. 1999. Т. 26. № 7. С. 405.
28. Смит Я., Вейн Х. Ферриты: физические свойства и практические применения. М: Изд-во иностр. лит., 1962. 504 с.
29. Архаров В.И., Самойленко З.А., Пащенко В.П. // Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 10. С. 2184.
30. Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н., Пушенко Е.И., Пашинская Е.Г., Варюхин В.Н. // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. Вып. 2. С. 217.
31. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.: Изд-во тех.-теор. лит., 1952. 588 с.
32. Кривоглаз М.А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах Киев: Наукова думка, 1984. 288 с.
33. Abramov V.S., Pashenko V.P., Khartsev S.I., Cherenkov O.P. // Funct. Mater. 1999. V. 6. № 1. P. 64.
34. Абрамов В.И., Линник А.И. // Физика и техника высоких давлений. 1998. Т. 8. № 3. С. 90.
35. Электронная структура и электронные свойства металлов и сплавов: Сб. науч. тр. / Ред. Барьяхтар В. Г. Киев: Наукова думка, 1988. 248 с.

Relationship of Locally Inhomogeneous, Elastic and Magnetic Fields in Mn–Zn Ferrites

Z. A. Samoylenko¹, N. N. Ivakhnenko^{1, 2, *}, E. I. Pushenko¹,
M. Yu. Badekin^{2, 3, **}, V. Ya. Sycheva¹

¹*Donetsk Institute of Physics and Technology named after A. A. Galkin,
Donetsk, 283048 Russia*

²*Russian State Agrarian University — Moscow Timiryazev Agricultural Academy,
Moscow, 127434 Russia*

³*Donetsk State University, Donetsk, 283001 Russia*

*e-mail: yulduz19.77@mail.ru

**e-mail: korund2002@list.ru

Using the methods of X-ray diffraction analysis, X-ray spectroscopy and theoretical physics, we studied the patterns of changes in the atomic, electronic and magnetic subsystems in ferrites of variable composition $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ associated with the formation of clusters differing in the composition of cations. Experimentally detected clusters, which appear in X-ray diffraction patterns as a halo, are characterized by a certain superposition of ion states, the magnetic moment of which depends not only on the spin of the electron, but also on its orbital moment and the spin of the nucleus. A phase transition was discovered in the mesoscopic cluster structure from manganese-containing clusters, caused by the interaction of trivalent manganese ions with oxygen ions, to clusters with a predominance of di- and trivalent manganese ions with oxygen ions. It is found that the clustered structure of manganese-zinc ferrites is responsible for the appearance of extreme magnetic properties; the maximum corresponds to a change in the dominant type of clusters. It is found that with an increase in mass density, a repopulation of energy states occurs as a decrease in the states of the low-energy electron group and an increase in the high-energy Fermi surface in the form of a saddle. It has been established that the peculiarities of condensation of the fundamental and soft modes of complexes (clusters) containing manganese and oxygen ions lead to changes in the physical parameters of the samples.

Keywords: $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ ferrite, atomic structure, mesoscopic heterogeneity, electronic structure, ferromagnetism, “string” theoretical model, electromagnetic properties, clusters, charge density, phase transition.

УДК 577.352.3

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ФОСФОЛИПИДНОЙ ТРАНСПОРТНОЙ НАНОСИСТЕМЫ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

© 2024 г. В. А. Маслова^{а, *}, М. А. Киселев^{а, **}, П. В. Жучков^а,
Ю. А. Терешкина^б, Е. Г. Тихонова^б

^аОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

^бНаучно-исследовательский институт биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича, Москва, 119121 Россия

*e-mail: varvara@jinr.ru

**e-mail: kiselev@jinr.ru

Поступила в редакцию 11.11.2023 г.

После доработки 28.01.2024 г.

Принята к публикации 28.01.2024 г.

Методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей изучена структура водных дисперсий фосфолипидной транспортной наносистемы (ФТНС) на основе соевых фосфолипидов, разработанной в Институте биомедицинской химии (Москва, Россия). Концентрация ФТНС в воде составляла 20, 25, 31.25 и 37.5%. Определены структурные параметры везикул (внутренний радиус, толщины областей гидрофобных хвостов и полярных голов) в приближении модели “вложенных сфер” с вариацией плотности длины рассеяния в разных частях везикулы, а также раствора, который находится внутри и вне везикулы. Между объемом раствора и внутренней областью везикул обнаружена разница плотностей длин рассеяния фотонов, обусловленная неравномерным процессом растворения мальтозы, которая входит в состав ФТНС. При практически неизменной толщине липидного бислоя наблюдалось уменьшение радиуса везикул от ~150 до ~130 Å с увеличением концентрации системы вследствие возрастающего осмотического давления. Определен гидрофобный объем везикул: $7.45 \times 10^6 \text{ Å}^3$ при наименьшей концентрации 20% и $5.85 \times 10^6 \text{ Å}^3$ при наибольшей концентрации 37.5%.

Ключевые слова: малоугловое рентгеновское рассеяние, фосфолипиды, фосфолипидная транспортная наносистема, везикулярный транспорт лекарственных соединений, транспортные наносистемы.

DOI: 10.31857/S1028096024080089, EDN: ELJYQY

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени известен ряд способов доставки лекарственных соединений в организм человека, в частности в органы и определенные клетки-мишени [1, 2]. Исследуют различные транспортные системы на основе разнообразных природных и синтетических полимеров — носителей, имеющих как преимущества, так и недостатки. Наиболее перспективными представляются системы транспорта на основе растительных липидов [3–6]. В Институте биомедицинской химии (ИМБХ, Москва, Россия) разработана и получена фосфолипидная транспортная наносистема (ФТНС) [7, 8]. На основе

фосфолипидов сои методом микрофлюидизации получают гомогенную ультрадисперсную эмульсию с ее последующей лиофилизацией. Сухой лиофилизированный порошок при растворении образует тонкодисперсный раствор наночастиц (везикул) [9]. Преимуществами такой системы являются биodeградируемость, комплементарность по отношению к мембранам клеток, сверхмалый размер частиц в эмульсии ФТНС. Поверхность этих наночастиц легко модифицировать для придания тех или иных свойств, в том числе для повышения биодоступности лекарств. В ряде работ было продемонстрировано, что встраивание лекарственных соединений в ФТНС увеличивает

терапевтическую эффективность препаратов [10–13]. Поэтому для понимания закономерностей действия ФТНС необходимо выяснить механизмы ее формирования и особенности строения.

Методы малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей эффективны для исследования структуры ФТНС, что подтверждает ряд экспериментов [14–18], фокус внимания в которых был направлен на определение основных структурных характеристик и диверсификацию способов анализа данных. Ранее были изучены структурные параметры ФТНС при разных концентрациях [17]. Для анализа использовали модель разделенных формфакторов, которая позволила сделать вывод о гидратации липидного бислоя. Был рассчитан гидрофобный объем везикулярного переносчика лекарства, который может служить для размещения водонерастворимых лекарств. Максимальный гидрофобный объем одной везикулы составлял $14.55 \times 10^6 \text{ \AA}^3$ при концентрации ФТНС в воде 25% и уменьшался до $6.16 \times 10^6 \text{ \AA}^3$ при увеличении концентрации до 37.5%.

Также была замечена корреляция между концентрацией раствора и неравномерным растворением добавляемой мальтозы при гидратации липидов, поэтому необходимы дополнительные исследования с расширением экспериментальных возможностей в опытах на одном и том же образце на разных установках.

В моделях, которые используют для анализа ФТНС, обычно подразумевают одинаковые плотности длин рассеяния внутри везикулы и в окружающем растворе, что не очевидно. В экспериментах с ФТНС возможно неравномерное растворение мальтозы, и концентрация мальтозы снаружи и внутри везикулы может быть разной, что приведет к различию плотностей длин рассеяния в этих областях. Чтобы разрешить эти вопросы, в настоящей работе проведены серии экспериментов с подробным анализом кривых малоуглового рассеяния на везикулах ФТНС и представлены структурные параметры, полученные в ходе обработки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОД

Водные дисперсии ФТНС получали в ИМБХ согласно методике [9]. Липоид S100 (5.0 г) суспендировали в водном растворе мальтозы (20 г/100 мл) с получением первичной (грубой) эмульсии в соотношении фосфолипид: сахар 1:4. Грубую эмульсию заливали в приемную емкость микрофлюидизатора M110EH30K (Microfluidics, Westwood, MA, USA) и гомогенизировали в циклическом режиме (семь циклов, 1000 атм.,

температура эмульсии 45°C). Полученную ультратонкую эмульсию фильтровали с использованием фильтрующей установки YY30090 00 (Millipore Corporation, Burlington, MA, USA), пропуская через предварительный фильтр из стекловолокна с размером пор 1 мкм и мембранный фильтр с размером пор 0.22 нм.

Концентрации исследуемых растворов ФТНС составляли 20 и 25% (P12, PETRA III, DESY, Гамбург, Германия), а также 25, 31.25 и 37.5% (ДИКСИ, КИСИ, Москва, Россия). Буферный раствор — H_2O . Образцы растворов исследуемых концентраций заливали в разные капилляры (толщиной 2 мм), после чего помещали в специальные держатели. Температура образцов составляла 20°C.

Эксперименты проводили на двух установках. Первая — P12, немецкий электронный синхротрон PETRA III, DESY, Научный центр Гельмгольца, Гамбург, Германия (эксперимент № 1). Расстояние образец–детектор $L_{\text{sd}} = 300 \text{ см}$, данные были получены с помощью пиксельного детектора смешанного типа Pilatus, длина волны фотона $\lambda = 0.124405 \text{ нм}$, время экспозиции составляло 0.045 с. Калибровку проводили на воде автоматически. Вторая — экспериментальная станция ДИКСИ Курчатовского источника синхротронного излучения (КИСИ) в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт”, г. Москва (эксперимент № 2). Измерения были выполнены при расстояниях образец–детектор $L_{\text{sd}} = 30, 56 \text{ и } 241.5 \text{ см}$, данные были получены с использованием двумерного детектора MarCCD, длина волны $\lambda = 0.1625 \text{ нм}$, время экспозиции — 300 с. Данные были откалиброваны путем измерений капилляров с водой.

Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы SasView [19]. Расчеты проводили по модели вложенных сфер (core multi shell model), схематично изображенной на рис. 1, где R_0 — внутренний радиус, $(R_2 - R_1)$ — область гидрофобных хвостов D_{CH} , а $(R_1 - R_0)$ и $(R_3 - R_2)$ — размеры области полярных голов D_{PH1} и D_{PH2} соответственно, R_0 — внутренний радиус, R_1 — радиус первого слоя, R_2 — радиус второго слоя, R_3 — радиус третьего слоя. Макроскопическое сечение рассеяния в этой модели описывается выражением:

$$\begin{aligned} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q, R_0, R_1, R_2, R_3) = \\ = \frac{\text{Scale}}{V} F^2(q, R_0, R_1, R_2, R_3) + Bg, \end{aligned} \quad (1)$$

здесь $\text{Scale} = nV$, n — количество везикул в 1 см^3 , V — объем, приходящийся на одну везикулу,

B_g — уровень некогерентного фона, q — модуль вектора рассеяния:

$$q = \frac{4\pi \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda}, \quad (2)$$

где θ — угол рассеяния падающего пучка,

$$|\mathbf{q}| = |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0|, \quad (3)$$

здесь $\mathbf{q}$ — вектор рассеяния, $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}_0$ — волновые векторы рассеянной и падающей волн соответственно:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (4)$$

где λ — длина волны фотона.

Формфактор F задается следующим уравнением:

$$\begin{aligned} F(q) = & \frac{3}{V_b} [V_0(\rho_0 - \rho_1)] P(q, R_0) + V_1(\rho_1 - \rho_2) \times \\ & \times [V_1 P(q, R_1) - V_0 P(q, R_0)] + V_2(\rho_2 - \rho_3) \times \\ & \times [V_2 P(q, R_2) - V_1 P(q, R_1)] + V_3(\rho_3 - \rho_p) \times \\ & \times [V_3 P(q, R_3) - V_2 P(q, R_2)], \end{aligned} \quad (5)$$

где V_b — объем везикулы, V_0 , V_1 , V_2 и V_3 — объемы ядра, первого, второго и третьего слоев соответственно, P — формфактор для сферы:

$$P(q, R_i) = \frac{[\sin(qR_i) - qR_i \cos(qR_i)]}{(qR_i)^3}. \quad (6)$$

Среднеквадратичное отклонение σ от среднего радиуса $\langle R \rangle$ везикул рассчитывали при помощи распределения Шульца:

$$\begin{aligned} f(R) = & \frac{1}{\text{Norm}} (z+1)^{z+1} \times \\ & \times (R/\langle R \rangle)^z \frac{\exp[-(z+1)R/\langle R \rangle]}{\langle R \rangle (z+1)}, \end{aligned} \quad (7)$$

Norm — нормировочный коэффициент, который находят при численном расчете, а z — мера ширины распределения:

$$z = (1 - p^2)/p^2, \quad (8)$$

где p — полидисперсность в программе SasView, заданная выражением:

$$PD = p = \sigma/\langle R \rangle. \quad (9)$$

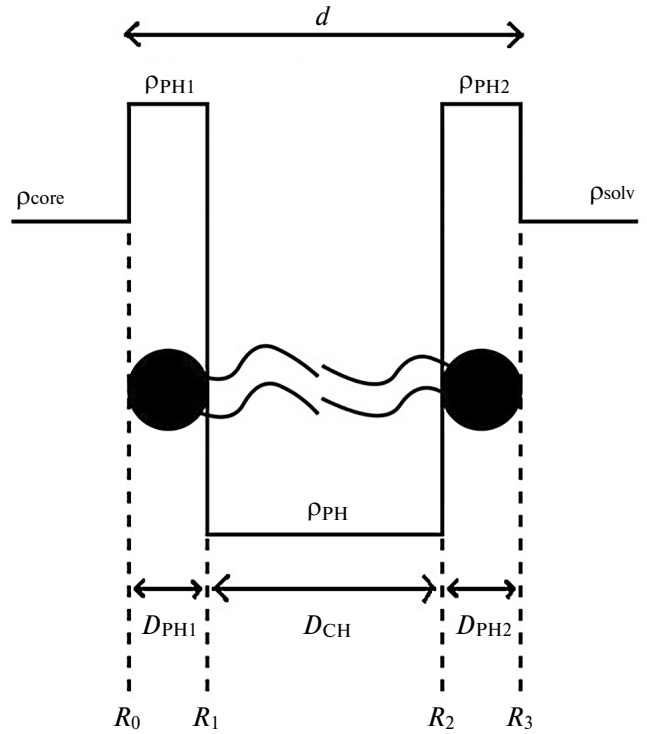


Рис. 1. Профиль плотности длины рассеяния липидного бислоя в модели “вложенных сфер”: ρ_{core} и ρ_{solv} — плотности длин рассеяния растворов внутри везикулы и снаружи; ρ_{PH1} , ρ_{PH2} и ρ_{CH} — плотности длин рассеяния областей полярных голов и углеводородных хвостов соответственно; D_{PH1} и D_{PH2} — толщины областей полярных голов; D_{CH} и d — толщины области углеводородных цепей и бислоя соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбранные для изучения везикулярных частиц наиболее подходящие методы малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) и рентгеновских лучей (МУРР) [20–22] позволяют получить точные данные о структуре, прежде всего благодаря изотопному замещению с целью вариации контраста между элементами структуры, когда используют рассеяние нейтронов. Также при частичном дейтерировании есть возможность “подсветить” определенные части образцов. Однако в случае изучения ФТНС у этого метода есть ограничения. Так как в образцах присутствует мальтоза в большом количестве, рассеяние на ней значительно повышает некогерентный фон, следовательно, при использовании МУРН есть ограничения по концентрациям (до 25%).

Рассеяние рентгеновских лучей, в свою очередь, также имеет ряд преимуществ и недостатков. Эксперимент дает возможность более детально определить структуру липидного бислоя, таким

образом, можно различить области полярных голов и углеводородных хвостов. К недостаткам же можно отнести те же ограничения по концентрациям, но в данном случае ситуация прямо противоположная. При низких концентрациях образца плотности длин рассеяния ФТНС и воды практически совпадают. Повышение концентрации образца приводит, соответственно, к повышению концентрации мальтозы, которая в свою очередь начинает играть роль “контраста” в данной системе. Концентрации ФТНС, подходящие для изучения этим методом, начинаются с 25% и выше. Таким образом, используя оба этих метода, можно получить структурные параметры транспортных наночастиц при всех концентрациях. Но чаще всего рассматривают фармацевтические концентрации (20–25%), так что остановимся именно на них.

Спектры малоуглового рассеяния рентгеновских лучей были описаны моделью “вложенных сфер”. В табл. 1 представлено содержание мальтозы в ФТНС при различных концентрациях. Учет полидисперсности везикулярной системы с помощью распределения Гаусса показал, что полидисперсность толщины бислоя пренебрежимо мала (сходится к нулю), поэтому в дальнейшем полидисперсность задавали только для внутреннего радиуса везикулы с помощью распределения Шульца.

Таблица 1. Содержание мальтозы в ФТНС

Концентрация ФТНС, %	Концентрация мальтозы, %
20	16
25	20
31.25	25
37.5	30

Эксперимент на установке P12, DESY

На рис. 2 представлены экспериментальные спектры (точки) и расчетные кривые (линия), полученные в эксперименте № 1. Показано, что выбранная модель может описать экспериментальный спектр, но не идеально: пик в конце кривой плохо поддается обработке ($q > 0.3 \text{ \AA}^{-1}$). В табл. 2 и 3 представлены структурные характеристики ФТНС. Радиус везикул ФТНС уменьшается с увеличением концентрации, в то время как толщина липидного бислоя и его составляющих практически не изменяется. Полидисперсность системы также не увеличивается с изменением концентрации (табл. 2).

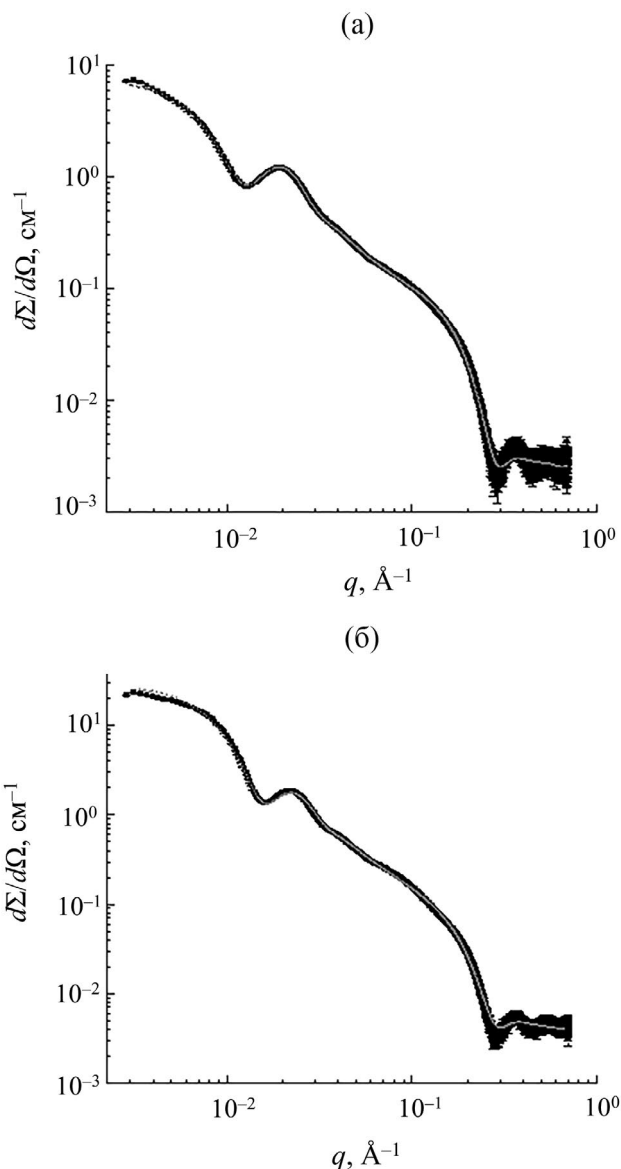


Рис. 2. Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния (установка P12, PETRA III) везикул ФТНС при концентрации 20 (а) и 25% (б). Точки — эксперимент, сплошная линия — расчетная кривая.

Завышенное значение параметра χ^2 можно объяснить тем, что используемая модель не учитывает межвезикулярные взаимодействия и поэтому не может хорошо описать начальную часть экспериментальных данных, однако это не влияет существенным образом на характер зависимостей структурных параметров везикул от концентрации ФТНС.

Эксперимент на установке ДИКСИ, КИСИ

Рис. 3 демонстрирует кривые малоуглового рассеяния, полученные в ходе эксперимента № 2. Параметры, полученные в результате анализа,

Таблица 2. Результаты расчетов малоугловых спектров везикул ФТНС, полученных на станции P12, PETRA III

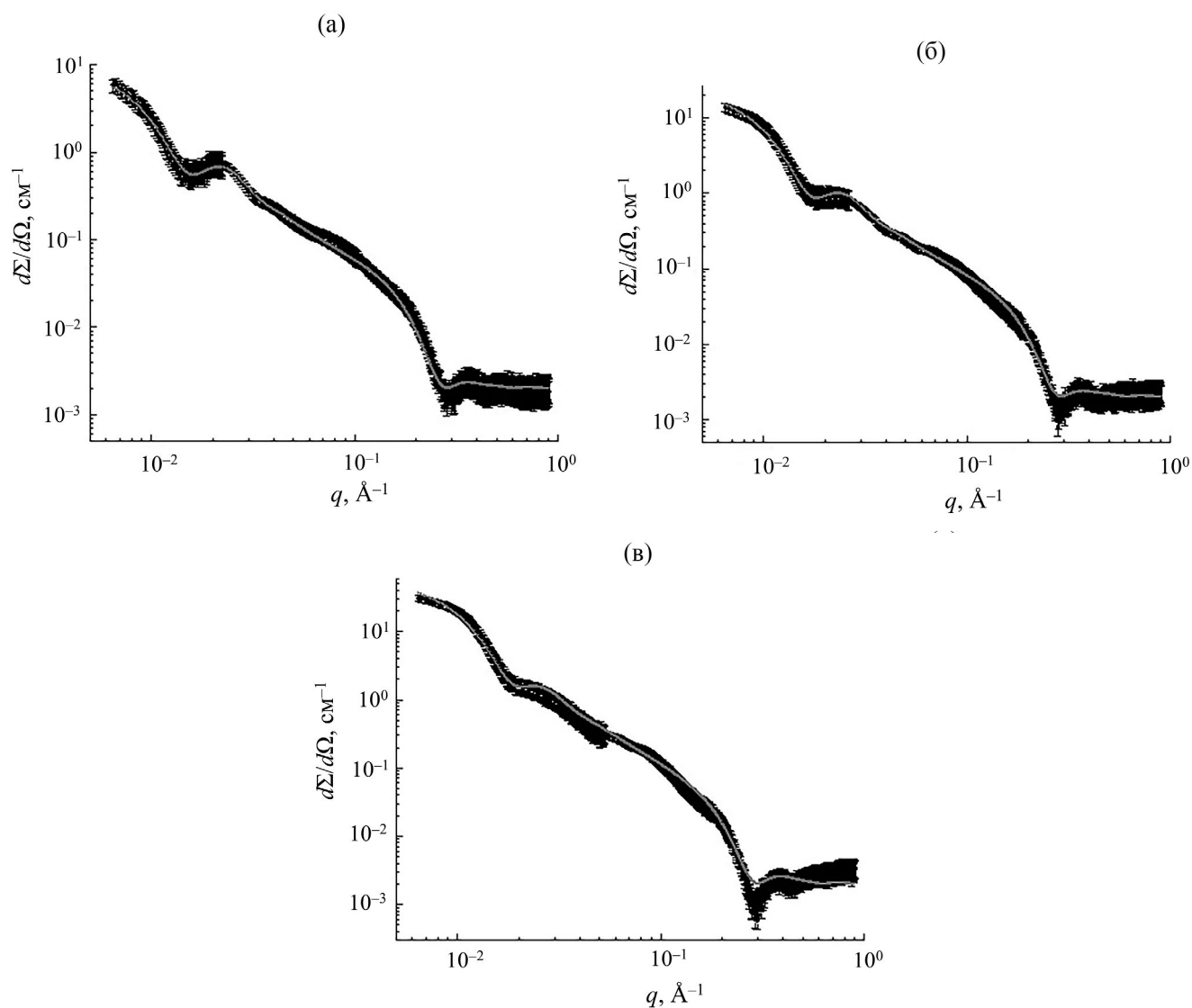
ФТНС, %	$R, \text{\AA}$	$D_{\text{PH1}}, \text{\AA}$	$D_{\text{PH2}}, \text{\AA}$	$D_{\text{CH}}, \text{\AA}$	$d, \text{\AA}$	$V, 10^6 \text{\AA}^3$	PD	χ^2
20	151.01 ± 0.02	13.76 ± 0.01	13.34 ± 0.01	19.46 ± 0.01	46.56 ± 0.03	7.45	0.24 ± 0.01	7.63
25	135.70 ± 0.02	13.28 ± 0.01	13.00 ± 0.01	19.86 ± 0.01	46.14 ± 0.03	6.31	0.24 ± 0.01	112.92

Примечание. R — внутренний радиус, d — общая толщина липидного бислоя, V — гидрофобный объем везикулы, PD — полидисперсность радиуса.

Таблица 3. Плотности длин рассеяния, полученные при анализе данных на станции P12, PETRA III

ФТНС, %	$\rho_{\text{soln}}, 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$	$\rho_{\text{core}}, 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$	$\rho_{\text{PH1}}, 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$	$\rho_{\text{PH2}}, 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$
20	9.96 ± 0.01	10.16 ± 0.01	10.95 ± 0.01	10.60 ± 0.01
25	10.08 ± 0.01	10.20 ± 0.01	11.2 ± 0.01	10.3 ± 0.01

Примечание. Плотность длины рассеяния углеводородных хвостов была фиксирована: $\rho_{\text{CH}} = 7.8 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$.

**Рис. 3.** Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния (установка ДИКСИ) везикул ФТНС при концентрации 25% (а), 31.25% (б) и 37.5% (в). Точки — эксперимент, сплошная линия — расчетная кривая.

указаны в табл. 4 и 5. На графиках видно, что выбранная модель хорошо описывает экспериментальные спектры. В случае концентраций 25 и 31.25% данные хорошо согласуются. Толщина липидного бислоя изменяется лишь незначительно. В случае концентрации 37.5% наблюдается увеличение толщины области полярных голов D_{PH2} на 1.4 Å. Можно предположить, что с ростом концентрации (37.5%) становится существенным взаимодействие везикул, при котором необходимо учитывать структурный фактор (рис. 3в). Также в случае самой высокой концентрации повышается полидисперсность до 0.27, а плотности длин рассеяния везикулы внутри ρ_{core} и снаружи ρ_{solv} одинаковые.

Из анализа расчета плотности длины рассеяния внутри везикулы можно сделать вывод, что при гидратации системы мальтоза растворяется неравномерно. Разница плотностей длин рассеяния снаружи и внутри везикулы $\Delta\rho$ сокращается при увеличении концентрации от 0.20×10^{-6} до $0.12 \times 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ (P12) и от $0.15 \times 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ до нуля (ДИКСИ). Грубый расчет показал, что в эксперименте № 1 внутреннее содержание мальтозы составляет 66 и 50% (при концентрациях ФТНС 20 и 25% соответственно), в эксперименте № 2—58, 43 и 30% (при концентрациях ФТНС 25, 31.25 и 37.5% соответственно). В обоих экспериментах наблюдалось стремление системы к равновесию при увеличении концентрации: разница $\Delta\rho = \rho_{core} - \rho_{solv}$ уменьшалась. Это скорее всего

связано с возрастающим осмотическим давлением.

Получены большие размеры области полярных голов ($D_{PH} \approx 13\text{--}14 \text{ Å}$), которые превосходят область полярной головы одного чистого фосфолипид ($D_{PH} \approx 9 \text{ Å}$) примерно в 1.4–1.6 раза [23]. Для уточнения конфигураций и точного расположения молекул требуются дополнительные исследования.

Если сравнивать данные эксперимента № 2 с результатами [17], то можно отметить существенное различие полученных оценок средних размеров везикул (например, для ФТНС 25% в [17] $R = 207 \pm 2 \text{ Å}$, а для ФТНС 25% в настоящей работе $R = 140.7 \pm 1.3 \text{ Å}$). Это различие связано с тем, что при анализе данных МУРР были использованы разные модели и разные алгоритмы поиска (анализ проводили с использованием разных программ). Модель, представленная в настоящей работе, позволяет учитывать различие плотностей длин рассеяния раствора внутри и вне везикулы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована структура везикул ФТНС в области фармацевтических концентраций методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Кривые рассеяния обрабатывали с использованием программы SasView в приближении модели “вложенных сфер”. Установлено, что оно

Таблица 4. Результаты расчетов малоугловых спектров везикул ФТНС, полученных на станции ДИКСИ

ФТНС, %	$R, \text{ Å}$	$D_{PH1}, \text{ Å}$	$D_{PH2}, \text{ Å}$	$D_{CH}, \text{ Å}$	$d, \text{ Å}$	$V, 10^6 \text{ Å}^3$	PD	χ^2
25	140.7 ± 1.3	14.0 ± 0.4	14.0 ± 0.2	20.95 ± 0.07	48.95 ± 0.13	7.19	0.24 ± 0.01	0.27
31.25	134.9 ± 1.1	14.0 ± 0.9	14.0 ± 0.5	20.53 ± 0.06	48.53 ± 0.20	6.54	0.26 ± 0.01	0.41
37.5	127.9 ± 1.1	14.0 ± 1.1	15.4 ± 0.5	20.13 ± 0.06	49.53 ± 1.66	5.85	0.26 ± 0.01	1.36

Примечание. R — внутренний радиус, d — общая толщина липидного бислоя, V — гидрофобный объем везикулы, PD — полидисперсность радиуса.

Таблица 5. Плотности длин рассеяния, полученные при анализе данных на станции ДИКСИ

ФТНС, %	$\rho_{solv}, 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$	$\rho_{core}, 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$	$\rho_{PH1}, 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$	$\rho_{PH2}, 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$
25	10.08	10.23 ± 0.05	10.80 ± 0.10	10.70 ± 0.10
31.25	10.27	10.34 ± 0.05	10.84 ± 0.01	10.82 ± 0.01
37.5	10.46	10.46 ± 0.01	10.85 ± 0.16	15.40 ± 0.50

Примечание. Плотности длин рассеяния для раствора и области углеводородных хвостов рассчитаны вручную и были зафиксированы: $\rho_{CH} = 7.8 \times 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$.

достаточно хорошо описывает экспериментальный спектр. Радиус везикул R составил 151 ± 0.02 и 135.70 ± 0.02 Å в эксперименте № 1 (концентрация ФТНС 20 и 25% соответственно) и 140.7 ± 1.3 , 134.9 ± 1.1 и 127.9 ± 1.1 Å в эксперименте № 2 (концентрация 25, 31.25 и 37.5% соответственно). При увеличении концентрации ФТНС радиус везикулы уменьшается: 151.01 ± 0.02 Å при концентрации 20% и 127.9 ± 1.1 Å при концентрации 37.5%. Увеличение концентрации ФТНС не сопровождается увеличением толщины липидного бислоя. Важным выводом является, то, что разница плотностей длин рассеяния снаружи и внутри везикулы $\Delta\rho$ (и в процентном содержании мальтозы) сокращается при увеличении концентрации ФТНС. Наблюдаемое уменьшение радиуса и разницы плотностей длин рассеяния можно объяснить возрастающим осмотическим давлением в системе.

Был оценен максимальный гидрофобный объем везикулы, в котором могут размещаться водонерастворимые лекарства. В первом эксперименте он уменьшился от 7.45×10^6 до 6.31×10^6 Å³ при увеличении концентрации. Максимальный гидрофобный объем одной везикулы в эксперименте № 2 составил 7.19×10^6 Å³ при концентрации ФТНС в воде 25% и уменьшился до 5.85×10^6 Å³ при увеличении концентрации до 37.5%.

Следующим шагом усложнения модели может быть учет гидратирования бислоя, т.е. молекулы воды проникают внутрь бислоя.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторский коллектив выражает благодарность А.Ю. Грузинову за большой вклад в проведение экспериментов. Нарботка образцов для анализа выполнена в ИБМХ в рамках Программы фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период (2021–2030 гг.) (№ 122030100170-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mainardes R., Silva L. // Curr. Drug Targets. 2004. V. 5. № 5. P. 449. <http://doi.org/10.2174/1389450043345407>
2. Crintea A., Dutu A.G., Sovrea A., Constantin A.-M., Samasca G., Masalar A.L., Ifju B., Linga E., Neamti L., Tranca R.A., Fekete Z., Silaghi C.N., Craciun A.M. // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 8. P. 1376. <http://doi.org/10.3390/nano12081376>
3. Барышников А.Ю. // Вестн. РАМН. 2012. Т. 67. № 3. С. 23. <http://doi.org/10.15690/vramn.v67i3.181>
4. Joshi S.A., Ramteke K.H. // IOSR J. Pharm. 2012. V. 2. № 6. P. 34. <http://doi.org/10.9790/3013-26103444>
5. Mehnert W., Mäder K. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2012. V. 64. P. 83. <http://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.021>
6. Cevc G. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2004. V. 56. № 5. P. 675. <http://doi.org/10.1016/j.addr.2003.10.028>
7. Патент 2406537 (РФ). Способ получения эмульсии на основе растительных фосфолипидов / ИБМХ. Арчаков А.И., Ипатова О.М., Лисица А.В., Медведева Н.В., Тихонова Е.Г., Стрекалова О.С., Широнин А.В. // опубл. 20.12.2011. Бюл. № 35. 7 с.
8. Патент 2391966 (РФ). Наносистема на основе растительных фосфолипидов для включения биологически активных соединений и способ ее получения (варианты) / ООО “ЭкоБиоФарм”. Арчаков А.И., Гусева М.К., Учайкин В.Ф., Ипатова О.М., Тихонова Е.Г., Медведева Н.В., Лисица А.В., Прозоровский В.Н., Стрекалова О.С., Широнин А.В. // опубл. 20.06.2010. Бюл. № 17. 14 с.
9. Tikhonova E.G., Sanzhakov M.A., Tereshkina Y.A., Kostryukova L.V., Khudoklinova Y.Y., Orlova N.A., Bobrova D.V., Ipatova O.M. // Pharmaceutics. 2022. V. 14. № 11. P. 2522. <http://doi.org/10.3390/pharmaceutics14112522>
10. Медведева Н.В., Прозоровский В.Н., Игнатов Д.В., Дружилевская О.С., Кудинов В.А., Касаткина Е.О., Тихонова Е.Г., Ипатова О.М. // Биомедицинская химия. 2015. Т. 61. № 2. С. 219. <http://doi.org/10.18097/PBMC20156102219>
11. Широнин А.В., Фосфолипидные наночастицы в качестве транспортной системы для индометацина: дис. ... канд. биол. наук: 03.01.04. М.: ИБМХ РАМН, 2010. 118 с.
12. Медведева Н.В., Торховская Т.И., Кострюкова Л.В., Захарова Т.С., Кудинов В.А., Касаткина Е.О., Прозоровский В.Н., Ипатова О.М. // Биомедицинская химия. 2017. Т. 63. № 1. С. 56. <http://doi.org/10.18097/PBMC20176301056>
13. Санжаков М.А., Прозоровский В.Н., Ипатова О.М., Тихонова Е.Г., Медведева Н.В., Торховская Т.И. // Биомедицинская химия. 2013. Т. 59. № 5. С. 585. <http://doi.org/10.18097/pbmc20135905585>
14. Kiselev M.A., Zemlyanaya E.V., Ipatova O.M., Gruzinov A.Y., Ermakova E.V., Zabelin A.V., Zhabitskaya E.I., Druzhilovskaya O.S., Aksenov V.L. // J. Pharm. Biomed. Anal. 2015. V. 114. P. 288. <http://doi.org/10.1016/j.jpba.2015.05.034>
15. Zemlyanaya E.V., Kiselev M.A., Zhabitskaya E.I., Gruzinov A.Y., Aksenov V.L., Ipatova O.M., Druzhilovskaya O.S. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 724. № 1. P. 012056. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/724/1/012056>
16. Zemlyanaya E.V., Kiselev M.A., Zhabitskaya E.I., Aksenov V.L., Ipatova O.M., Ivankov O.I. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1023. № 1. P. 012017. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/1023/1/012017>

17. Киселев М.А., Земляная Е.В., Грузинов А.Ю., Жабницкая Е.И., Ипатова О.М., Аксенов В.Л. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 2. С. 49.
<http://doi.org/10.1134/S0207352819020057>
18. Киселев М.А., Селяков Д.Н., Гапон И.В., Иванов А.И., Ипатова О.М., Аксенов В.Л., Авдеев М.В. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 4. С. 632.
<http://doi.org/10.1134/S002347611904012X>
<https://www.sasview.org/>
19. Сверхун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 280 с.
20. Kiselev M.A., Zemlyanaya E.V., Aswal V.K., Neubert R.H.H. // Eur. Biophys. J. 2006. V. 35. № 6. P. 477.
<http://doi.org/10.1007/s00249-006-0055-9>
21. Kučerka N., Nieh M.-P., Katsaras J. // Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes. Elsevier, 2010. V. 12. P. 201.
<http://doi.org/10.1016/B978-0-12-381266-7.00008-0>
22. Nagle J.F., Tristram-Nagle S. // Biochim. Biophys. Acta — Rev. Biomembr. 2000. V. 1469. № 3. P. 159.
[http://doi.org/10.1016/S0304-4157\(00\)00016-2](http://doi.org/10.1016/S0304-4157(00)00016-2)

Analysis of the Phospholipid Transport Nanosystem Structure using Small Angle X-Ray Scattering

V. A. Maslova^{1,*}, M. A. Kiselev^{1,**}, P. V. Zhuchkov¹, Yu. A. Tereshkina², E. G. Tikhonova²

¹Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

²Institute of Biomedical Chemistry, Moscow, 119121 Russia

*e-mail: varvara@jinr.ru

**e-mail: kiselev@jinr.ru

The structure of aqueous dispersions of phospholipid transport nanosystem (PhTNS) based on soybean phospholipids, developed at the Institute of Biomedical Chemistry (Moscow, Russia), was studied by the method of small-angle X-ray scattering. The PhTNS concentrations in water were 20, 25, 31.25, and 37.5%. The structural parameters of vesicles (inner radius, thicknesses of the regions of hydrophobic tails and polar heads) were determined in the “core multi shell model” approximation with variations in the scattering length densities of vesicle different parts, as well as the solution that was inside and outside the vesicle. A difference in the photon scattering length densities was detected between the solution volume and the inner region of the vesicle, due to the uneven maltose dissolution, which is part of PhTNS. With an almost constant thickness of the lipid bilayer, a decrease in the vesicle radius from ~150 to ~130 Å was observed with increasing concentration of the system which due to increasing osmotic pressure. The hydrophobic volume of vesicles was determined to be $7.45 \times 10^6 \text{ Å}^3$ at the lowest concentrations of 20% and $5.85 \times 10^6 \text{ Å}^3$ at the highest concentration of 37.5%.

Keywords: small-angle X-ray scattering, phospholipids, phospholipid transport nanosystem, vesicular drug transport, transport nanosystems.

УДК 539.1:539.2:539.3

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ В АГРЕГАЦИИ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В МАТРИЦЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2024 г. Л. В. Ельникова^{a, b *}, А. Н. Озерин^c, В. Г. Шевченко^{c, **}, П. М. Недорезова^d,
О. М. Палазник^d, А. Т. Пономаренко^c, В. В. Ской^{e, f}, А. И. Куклин^{e, f, ***}

^aНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 117218 Россия

^bЮго-западный государственный университет, Курск, 305040 Россия

^cИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, 117393 Россия

^dФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119991 Россия

^eОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

^fМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, 141701 Россия

*e-mail: elnikova@itep.ru

**e-mail: shev@ispm.ru

***e-mail: alexander.iw.kuklin@gmail.com

Поступила в редакцию 11.11.2023 г.

После доработки 25.01.2024 г.

Принята к публикации 25.01.2024 г.

На основании данных малоуглового рассеяния нейтронов от нанокompозита, составленного из фуллерена C_{60} (16.5 мас. %) в матрице изотактического полипропилена, получена информация о кластеризации наночастиц C_{60} и определены их геометрические параметры и размерность. В настоящей работе предложена интерпретация агрегации частиц со свойствами поверхностного фрактала в диапазоне размеров до 80 нм, наблюдаемой в эксперименте по малоугловому рассеянию нейтронов. На основании известных теорий о дефектной структуре молекулы фуллерена C_{60} в неевклидовых метриках, в частности, дисклинациях и монополе в двумерном сферическом пространстве Геделя, мы формулируем решеточную версию действия модели монополярного газа, в рамках которой методом Монте-Карло на решетке с использованием абелевой проекции оцениваем энергии монополярных токов при различных концентрациях монополей. В рамках предлагаемой модели можно вычислить фрактальные свойства наночастиц фуллерена C_{60} в полимерном композите, а также интерпретировать эволюцию дисклинаций.

Ключевые слова: композит, изотактический полипропилен, фуллерен, малоугловое рассеяние нейтронов, дефектная структура, дисклинации, монополь ’т Хоофта–Полякова, пространство–время Геделя, метод Монте-Карло.

DOI: 10.31857/S1028096024080097, EDN: ELFYXL

ВВЕДЕНИЕ

Результаты исследований полимерных композитов с наночастицами из аллотропов углерода графена, нанографита, фуллерена, углеродных нанотрубок [1] показывают, что эти композиты имеют существенно улучшенные механические и электрические свойства по сравнению с чистым полимером. Оптимизация состава наночастиц наполнителей может обеспечить широкие области применения композитов данного класса в элементах электронных,

спинтронных, фотовольтаических и сенсорных устройств, в трибологии, медицине.

Настоящая работа основана на результатах исследования малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) на композитных системах изотактический полипропилен (ИПП)/фуллерен C_{60} [2], в которых наблюдали кластеризацию частиц фуллерена C_{60} , сопровождающуюся изменением электрических характеристик образца композита. Результаты диэлектрической спектроскопии структурно родственных композитных систем [3,

4] подтверждают электрические свойства, при-
сущие агрегации углеродных нанонаполнителей
в полимерной матрице.

Полидисперсную кластеризацию молекул C_{60}
вплоть до размеров частиц ~ 100 нм регистри-
ровали в полярных растворителях и полимерах
[1, 5–9] различными методами: методом пози-
тронной аннигиляционной спектроскопии [8],
МУРН, рентгеноструктурными и оптическими
методами (в том числе спектроскопии комбина-
ционного рассеяния, динамического рассеяния
света) [9, 10] и другими методами. Характер
агрегации наночастиц зависит от типа раство-
рителя, концентрации наполнителя, термодина-
мических условий, метода синтеза композитов.
В частности, в [10–12] показано, что кинетика
кластеризации фуллерена C_{60} в растворе может
быть описана так называемой капельной моде-
лью кластеризации мономеров, модель осно-
вана на гиббсовской термодинамике и теории
Фоккера–Планка. В литературе можно найти
оценки равновесных концентраций кластеров,
фрактальных свойств агрегации фуллеренов
[10–14], также имеются описания фазовых пере-
ходов в композитных системах с C_{60} при высоких
давлениях [13, 14].

В то же время хорошо известно, что электрон-
ные свойства материалов определяются эволюци-
ей дефектов [15–18]. В 30-х годах прошлого века
были сформулированы принципы взаимосвязи
между энергетическими состояниями образца
и его геометрическими деформациями, примером
является эффект Яна–Теллера для молекулы
фуллерена [19, 20]. Все переходы в молекуле C_{60}
понижают высокую симметрию его икосаэдри-
ческой группы I_h , и деформированное состояние
фуллерена энергетически выгоднее недефор-
мированного. Упругие свойства фуллерена свя-
заны с состояниями σ -связей атомов углерода
в его решетке, а за электрические проводящие
свойства отвечают π -связи [21–23]. В 1966 г.
Джонс предположил, что геометрически графен
можно трансформировать в фуллерен введением
кривизны, что эквивалентно образованию 12
дисклинаций в форме пятиугольников [24, 25],
а кривизна индуцирует эффективное калибровоч-
ное поле [26, 27].

Кроме дефектов дисклинаций, упорядоченных
пятиугольников, для описания электрических
и упругих свойств фуллерена в континуальную
теорию в размерности $(2d+1)$ листов гексаго-
нальной решетки графена (графита) изначально
введено понятие фиктивного монополя в центре

сфероида [22], поле которого играет “гравитаци-
онную” роль при “свертывании” листа графена
в сфероид, и в [15] подробно описана аналогия
кривизны фуллерена с гравитацией.

Геометрические принципы, относящиеся
к линейным дефектам [28], получили развитие
применительно к фуллерену и многим другим
аллотропам углерода (графену, углеродным на-
нотрубкам [23]) при решении ряда задач. Так,
в рамках теории возмущений показано [17], что
12 дисклинаций сфероида C_{60} и фиктивный ди-
раковский монополю в его центре индуцируют
динамику деформаций, приводящую к расщеп-
лению второго электронного уровня фуллерена,
находящегося во внешнем магнитном поле.
Для вращающихся молекул C_{60} описана модель
[26, 27], в которой фиктивный монополю т Хооф-
та–Полякова в двумерном пространстве Геделя
расщепляет дублет, ассоциированный с решеткой
 C_{60} , и приводит к формированию геометрических
фаз.

На базе подобных геометрических принципов
в настоящей работе исследованы физические
и геометрические свойства агрегации фуллерена
 C_{60} в ИПП и дефектные конфигурации с целью
дать оценку плотности дисклинаций в зависимо-
сти от концентрации наполнителя, термодинами-
ческих и геометрических параметров. Подобные
вычисления могут быть полезны при выборе оп-
тимального состава композитов на основе ИПП
при производстве наноматериалов для различных
народно-хозяйственных отраслей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление и характеристика образцов

Наноккомпозиты на основе изотактического
полипропилена произведены в Федеральном
исследовательском центре “Химическая физика
РАН”. Образцы синтезировали методом полиме-
ризации пропиленa *in situ* в присутствии наполни-
теля фуллерена с концентрацией 16.5 мас. %. Хи-
мическая формула используемого ИПП $(C_3H_6)_n$,
его плотность 0.90–0.91 г/см³, степень кристал-
личности — 60%.

Синтез наноккомпозитов проводили в объеме
жидкого пропиленa [3, 4]. Использовали металло-
ценовый катализатор полимеризации полипропи-
лена, образующий ИПП высокой молекулярной
массы [14]. Синтез проводили при температуре
60°C и под давлением 2.5 МПа в реакторе со сталь-
ным корпусом объемом 200 см³, оборудованном

высокоскоростной мешалкой со скоростью вращения 3000 об./мин. Порошки углеродного нанонаполнителя (фуллерен C_{60}) вакуумировали при 200°C, загружали в корпус реактора, который затем наполняли жидким пропиленом (100 мл) и металлоценовым катализатором. Концентрацию наполнителя в композите варьировали, изменяя время полимеризации. Готовый продукт извлекали из реактора, тщательно промывали в смеси этилового спирта и HCl (10% раствор), в этиловом спирте и высушивали в вакууме при 60°C до достижения постоянной массы. Образцы для исследований в виде пленок толщиной 100–300 мкм получали прессованием при 190°C под давлением 10 МПа при скорости охлаждения 16°C/мин.

Для характеристики свойств полученных образцов полипропилена и композитной системы ПП- C_{60} применяли методы диэлектрической спектроскопии [3], изучены полученные температурные и частотные зависимости диэлектрических потерь в приближении Хавриилака–Негами, кривые Аррениуса.

В литературе известны результаты диэлектрической спектроскопии для систем синдотактического полипропилена и C_{60} [4], свидетельствующие о существенном влиянии морфологии наночастиц C_{60} на механические, электрические, оптические характеристики композитов по сравнению с характеристиками чистого полипропилена.

Данные малоуглового рассеяния нейтронов

Спектры МУРН на композите ИПП, допированном наночастицами фуллерена C_{60} (16.5 мас. %), измерены на спектрометре “ЮМО”, установленном на реакторе “ИБР-2” ЛНФ им. И.М. Франка ОИЯИ, г. Дубна, РФ [2]. В эксперименте регистрировали количество событий в зависимости от времени пролета нейтронов через 16 колец двух детекторов. С помощью программы SAS [29] осуществляли пересчет и нормализацию на калибровочный стандарт по известному сечению рассеяния от времени пролета к дифференциальному сечению рассеяния $d\Sigma/d\Omega(Q)$, а также нормализацию на толщину образца. За рассеяние от контрольного образца, которое выделено из экспериментальной кривой МУРН на образцах $I(Q)$, принимали рассеяние от матрицы полимера ИПП. После учета рассеяния на контрольном образце экспериментальные кривые МУРН характеризуются рассеянием только на неоднородных областях (“рассеивающих частицах”) в системе, имеющей длину рассеяния, отличную от длины рассеяния полимерной матрицы.

Молекулы фуллерена C_{60} в объеме полимерной матрицы ИПП образуют агрегаты в форме наночастиц со свойствами поверхностного фрактала (рис. 1): обнаружены плотные компактные частицы, имеющие сильно изрезанную поверхность. Моделирование с помощью пакета ATSAS2.4 [30] дало их максимальный размер порядка 80 нм, тогда как размер молекулы C_{60} составляет 1.6–1.8 нм (рис. 2).

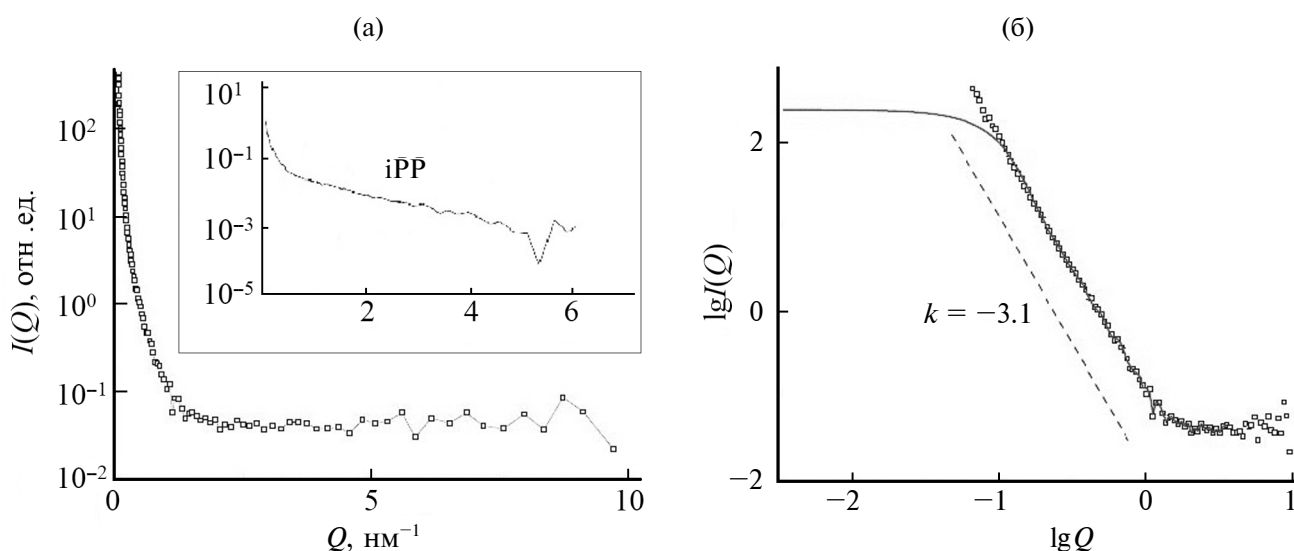


Рис. 1. Экспериментальные кривые интенсивности МУРН $I(Q)$ на образце ИПП- C_{60} с содержанием частиц 16.5 мас. % и в матрице ИПП (на вставке) (а). Кривые интенсивности МУРН $\lg(I(Q))$ (б), сплошной линией обозначена регуляризованная кривая $I_{\text{reg}}(Q)$ [2], фрактальная размерность частиц $d_s = 6 - |k| = 2.9$.

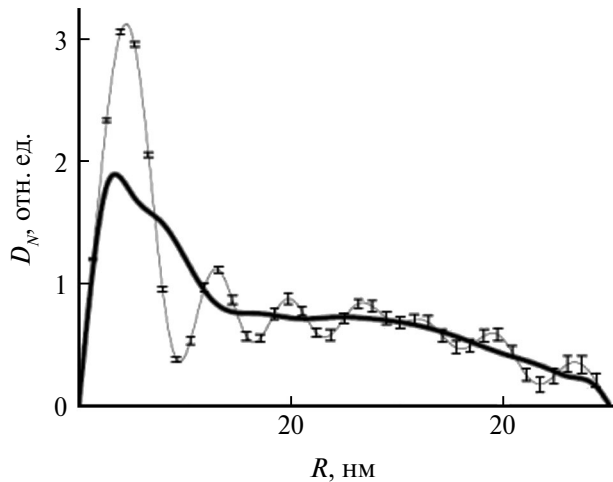


Рис. 2. Функции распределения частиц по объему для образца с 16.5 мас. % фуллерена, вычисленные по кривым рассеяния в приближении полидисперсной системы сферических частиц радиуса R . Тонкие и толстые линии — расчетные и сглаженные кривые соответственно.

МОДЕЛЬ КЛАСТЕРИЗАЦИИ

В настоящей работе использована связь механических характеристик образца композита с дисклинациями, в данном случае объекта с искривленной поверхностью, с его электрическими свойствами [16]. Эта доктрина базируется на теории Кадич и Эделена [28] и на общеизвестных калибровочных теориях [27, 31].

Напомним, что π -орбитали молекулы фуллерена отвечают за электрические, а σ -орбитали — за его механические свойства [21–23]. Помимо формализма линейных дефектов упругое поле может быть описано как в терминах монополя Дирака, так и в терминах монополя 'т Хоофта–Полякова [16–18, 32].

В различных задачах исследования геометрических свойств фуллерена известны точные решения уравнения Дирака в пространстве Геделя (Минковского) [26] и в пространстве Римана [33]. Поскольку большинство задач об электронных состояниях молекулы фуллерена решается в пределе сильной связи [23, 34], который зачастую слабо чувствителен к виду симметрии [31], эти возможности калибровочных теорий дают адекватные результаты при сравнении с измеряемыми спектрами.

Воспользуемся уравнением Дирака в пространстве Геделя в виде [15, 26]:

$$-i\hbar v_f \sigma^a e_a^\mu (\nabla_\mu - iA_\mu)\psi = 0; a = 0, 1, 2; \mu = t, \theta, \phi, (1)$$

где v_f — скорость Ферми; σ^a — матрицы Паули; e_a^μ — базисные тетрады пространства–времени, $\nabla_\mu = \partial_\mu - \Gamma_\mu$.

Метрика Геделя в декартовых координатах записывается в виде: $ds^2 = a^2 [dt^2 - dx^2 + 0.5\exp(2x)dy^2 - dz^2 + 2\exp(x)dtdy]$, а в сферических координатах (r, ϕ, z, t) линейный элемент метрики Геделя для упругого пространства–времени есть [26]

$$ds^2 = -\left[cdt + \frac{\alpha\Omega \sinh^2(lr)}{c l^2} d\phi\right]^2 + \frac{\alpha^2 \sinh^2(2lr)}{4l^2} d\phi^2 + dr^2 + dz^2. (2)$$

Здесь α относится к угловому сектору, вырезанному или вставленному из двух конических дефектов на сфероиде (схема в [33]), $\alpha = 1 \pm \lambda/2\pi$, $\lambda = \pm N\pi/3$, N — целые числа в интервале $(0, 6)$, $0 \leq r < \infty$, азимутальный угол $0 \leq \phi \leq 2\pi$, $-\infty < (z, t) < \infty$, Ω — член спиновой связности [33]. Условие $0 < \alpha < 1$ означает удаление секции сферы для образования двух топологических дефектов в противоположной точке [26]. Когда $l^2 = \Omega^2/2$ и $\alpha = 1$, получается решение из оригинальной работы Геделя 1949 г.

Вблизи точки Ферми в [26] для размерности $(2+1)$ представлена метрика типа Геделя (2) в условиях низких энергий и вращения вокруг оси z :

$$ds^2 = -\left[v_f dt + \frac{4\alpha\Omega R^2}{v_f} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) d\phi\right]^2 + R^2(d\theta^2 + \alpha^2 \sin^2\theta d\phi^2), (3)$$

где R — радиус фуллерена; полярный угол на сфере $0 \leq \theta \leq \pi$. Если $\Omega = 0$ и $\alpha = 1$, то из (3) получается метрика Минковского.

Метрика (3) описывает упругий континуум сферической геометрии с дисклинацией, т.е. дисклинация ассоциируется с кривизной пространства–времени Геделя. Проекцией неабелева центрального монополя являются дисклинации на поверхности сфероид-фуллерена.

Здесь базисной системой отсчета является тетрада пространства $(e_a^\mu(x))$, в каждой точке локальной системы отсчета $g_{\mu\nu}(x) = \eta_{ab} e_a^\mu e_b^\nu$, где тетрада и ей обратная удовлетворяют условиям ортогональности $e_a^\mu e_\mu^b = \delta_a^b$, $e_\mu^a e_a^b = \delta_\mu^b$, $e_a^\mu e_\mu^a = \delta_a^a$. Отображение системы отсчета пространства—

времени Геделя через локальную систему отсчета записывается как:

$$ds^2 = g_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu = e_\mu^a e_\nu^b \eta_{ab} dx^\mu dx^\nu = \eta_{ab} \theta^a \theta^b. \quad (4)$$

Для локальных координат в [26] тетрада e_μ^a выбрана в виде:

$$e_\mu^a = \begin{pmatrix} c & 0 & 4\alpha \frac{\Omega}{v_f} R^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ 0 & R & 0 \\ 0 & 0 & \alpha R \sin \theta \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Спиновую связность $\omega_\mu^a{}_b$ в терминах 1-форм можно вычислить как путем вариации локальной системы отсчета вдоль замкнутой кривой δe_μ^a [26], так и на основе структурных уравнений Маурера–Картана:

$$d\theta^a + \omega_b^a \theta^b = 0. \quad (6)$$

Здесь на специальной унитарной группе $SU(2)$ ненулевые коэффициенты спиновой связности равны: $\omega_{\phi 1}^0 = -\omega_{\phi 0}^1 = (2\alpha\Omega R \sin \theta)/v_f$, $\omega_{\phi 2}^1 = -\omega_{\phi 1}^2 = \alpha \cos \theta$, $\omega_{\theta 2}^0 = -\omega_{\theta 0}^2 = (2\Omega R)/v_f$. В [26] далее записывается спинорная связность $\Gamma_\mu(x) = 0.25\omega_\mu{}_{ab}\Sigma^{ab}$ через компоненты дублета, соответствующие **K**-точкам, в виде матрицы размерности $(2+1)$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_\phi = \frac{i}{2}\alpha \left(\cos \theta \sigma_3 - 2\alpha \frac{\Omega}{v_f} R \sin \theta \sigma_2 \right); \\ \Gamma_\theta = \frac{\Omega R}{v_f} \sigma_1. \end{array} \right. \quad (7)$$

В этом случае матрицы Дирака редуцируются в матрицы Паули $\gamma^a = \sigma^a$. Матрица σ^0 — единичная, размером 2×2 . Матрицы σ действуют только на геометрию, а Γ — на спинорную связность $\mathbf{K}_\pm$. В этих компонентах ковариантное уравнение Дирака (1) на поверхности сферы с фиктивным монополем в ее центре есть [26]

$$-i\hbar v_f \sigma^a e_a^\mu (\partial_\mu - \Gamma_\mu - iA_\mu^k) \psi^k = 0. \quad (8)$$

Индексы (a, b) относятся к локальным координатам, (μ, ν) — к изначальной системе отсчета. Неабелево калибровочное поле центрального монополя типа [15, 26] в континууме выражается как $\oint A_\mu dx^\mu = \frac{\pi}{2} \tau^2$, где τ^2 — вторая матрица Паули.

Подходы в [26] и [33] очень близки. В работе [33] Колесникова и Осипова пятиугольным поверхностным дисклинациям приписывают два различных калибровочных поля, одно из которых отвечает за упругие свойства и характеризуется индексами Франка [34], а другое — за электронные. В подходе [26] используется дублет спиноров **K**, взаимодействующих с характеристической кривизной пространства и с кривизной, ассоциированной с пятиугольными дефектами через калибровочное поле A_μ , индуцируемое фиктивным магнитным монополем в центре.

Этот монополю должен отвечать стандартным условиям квантования A_ϕ :

$$g \cos \theta \tau^{(2)} = \frac{3}{2} \cos \theta \tau^{(2)}, \quad (9)$$

где $\tau^{(2)}$ действует только в пространстве спинорных компонентов $\mathbf{K}_\pm$, заряд g фиктивного центрального монополя:

$$\frac{1}{4\pi} \sum_{i=1}^N \frac{\pi}{2} = \frac{N}{8},$$

где N — число конических сингулярностей на поверхности, в случае фуллера C_{60} $N = 12$, $g = 3/2$. В спинорных компонентах $k(+)$: $A_\phi = g \cos \theta$, $k(-)$: $A_\phi = -g \cos \theta$.

В работе [33] рассмотрена аналогичная формулировка уравнения Дирака на поверхности в присутствии внешнего калибровочного поля $U(1)$ W_μ и того же самого (как и в метрике Геделя [26]) калибровочного поля A_μ . В обеих метриках в [26, 33] построены электронные спектры фуллера в магнитном поле ε_{mn} и найдены собственные значения волновых функций ψ^k .

Рассмотрим значения незатухающих монопольных токов I в магнитном поле: в [26] на основе соотношения Берса–Янга вычислены значения I , соответствующие хиральным магнитным струнам, пронизывающим фуллерен:

$$I = - \sum_{n,m} \frac{\partial \varepsilon_{nm}}{\partial \Phi_B} \Big|_{T=0}. \quad (10)$$

Эти токи не индуцируются внешними источниками, а являются сугубо квантовым эффектом, который наблюдается как в сверхпроводниках, так и в обычных проводниках и полупроводниках. При отключении внешнего магнитного поля сохраняются остаточные токи. Такой ток [26], к примеру, в пределе $\Omega R \ll v_f$ есть

$$I = \frac{\hbar\Omega}{\pi\alpha} + \frac{\hbar\nu_f}{2\pi\alpha R} \sum_{n,m} \left\{ \frac{n + \frac{m}{\alpha} + \frac{1}{2}}{\sqrt{\left(n + \frac{m}{\alpha} + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{g^2}{\alpha^2}}} \right\}. \quad (11)$$

Фрактальная размерность монопольных токов пропорциональна натяжению струны [34], что также наблюдается при проекции на $SU(2)$ как в дуальных сверхпроводниках, так и в вакуумах глюодинамики — при явлении конденсации монополей.

Будем исследовать взаимодействие монополей через струны $SU(2)$ в фазе конфайнмента в размерности $D = 2$. С учетом метрики (6) представим гамильтониан калибровочного поля на ребрах решетки L в виде [30]:

$$H = \frac{1}{2\beta_0} \sum_{x,l} E_{x,l}^2 + \beta_1 \sum_{x,l,k} \times \\ \times \{1 - \cos(A_{x,l} + A_{x+l,k} - A_{x+k,l} - A_{x,k})\} - \\ - \sum_{x,l} \phi_x (E_{x,l} - E_{x-l,l}). \quad (12)$$

В решеточных переменных $x = \cos^2(\theta/2)$, принимает значения $1, \dots, (D-1)$, компоненты вектор-потенциала (6) остаются прежними. Очевидно, что аргумент функции $\cos$ — это фаза, соответствующая каждому плакету решетки. Для генераторов калибровочных преобразований Γ поля $A_{x,l}$ имеет место условие

$$\Gamma_x = \sum_l (E_{x,l} - E_{x-l,l}) = 0. \quad (13)$$

Тогда гамильтониан (12) равен

$$H = \frac{1}{2\beta_0} \sum_{x,l} E_{x,l}^2 + \beta_1 \sum_{x,l,k} (1 - \cos F_{x,l,k}). \quad (14)$$

Здесь коэффициент β_1 соответствует величине натяжения струны, фигурирующей в действии, из которого получена формула для гамильтониана (13).

Магнитный ток (ток монополя) в общем виде равен [36]: $m = \frac{1}{8\pi} \int_S \varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta} F_{\mu\nu} d^2\sigma_{\alpha\beta}$. Переходя от интегрирования по поверхности к суммированию по граням куба, имеем магнитный ток

$$m = \frac{1}{4\pi} \sum_p \theta_p. \quad (15)$$

Здесь использована фаза θ_p на плакетной матрице (11), пропорциональная тензору напряженности.

Для вычисления силы монопольного тока, натяжения струны, энергии дисклинаций фуллерена C_{60} (или монополей 'т Хоофта—Полякова) в абелевом виде можно воспользоваться методом максимальной абелевой проекции (МАП) $SU(2) \rightarrow U$, определяемой как $(\partial_\mu \pm igA_\mu^3)A_\mu^\pm = 0$ [37–39]. Для вычисления МАП используется анзац 'т Хоофта [35–38]:

$$A_\mu^a = \frac{1}{g_A} \bar{\eta}_{\mu,v}^a \partial_\mu f(x), \quad (16)$$

где g_c — константа связи, $\bar{\eta}_{\mu,v}^a$ — символ 'т Хоофта, а функция $f(x)$ равна

$$f(x) = f'(x) = \ln \left[1 + \frac{\rho^2}{t^2 + r^2} \right], \quad (17)$$

где t — время; ρ — размер монополя; r — пространственный радиус. Для конфигурации N -монополей

$$f(x) = f^{N-1}(x) = \ln \left[1 + \sum_{i=1}^N \frac{\rho_i^2}{(x - x_i)^2} \right], \quad (18)$$

где x_i — позиция центра i -монополя.

Фрактальная размерность на решетке (или размерность кластера, состоящего из ребер решетки) [36] определяется как отношение числа ребер N_1 к числу принадлежащих кластеру узлов N_s :

$$D_f = \frac{N_1}{N_s}. \quad (19)$$

Также из (17) фрактальную размерность можно вычислить как

$$D_f = \frac{\partial \ln f(R)}{\partial \ln R}. \quad (20)$$

После представления m в решеточных переменных на дуальной решетке $*j = m$.

Также полезно рассмотреть представление параметра порядка в виде линии Полякова в фазе конфайнмента (кластеризации монополей) [36]:

$$L(x) = \frac{1}{2} Tr \prod_{i=1}^{N_l} U_{x,j}. \quad (21)$$

Значение петли Полякова приписывается каждому узлу пространственной решетки. Роль температуры в моделировании определяется через шаг решетки a и размер решетки во временном направлении $T = 1/(Na)$ [31, 36]. $U_{x,\mu}$ — плакетная матрица, аналог тензора напряженности поля

$F_{\mu\nu}(x)$ на каждом узле решетки, которая после калибровочных преобразований имеет вид $U'_{x,\mu} = \Omega^+_{x'}$

ЧИСЛЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Вычисления для гамильтониана (14) с использованием решеточного метода Монте-Карло проведены на дуальной к простой кубической решетке 96^3 размером $a = 0.7$ нм [6], абсолютное значение которого происходит из геометрии молекулы фуллерена (максимальное расстояние между центрами двух соседних фуллеренов). Величинам β здесь приписаны значения фиксированных коэффициентов.

На рис. 3 показана температурная зависимость средней энергии монополярных токов при различных концентрациях монополей, вычисленная с помощью алгоритма Монте-Карло. Поведение этой величины характерно для конденсации мономеров в заданном объеме, также наблюдали ее зависимость от концентрации фуллерена C_{60} в матрице ИПП, согласующуюся с экспериментально наблюдаемыми [7] и расчетными [9, 10] значениями. Для сравнения вычисляют также энергию монополярных токов для случая фиктивных концентраций наполнителей 1 и 5 мас. %.

В рассмотренной задаче не наблюдали никакого фазового перехода при кластеризации наночастиц (на рис. 4 показан инвариант). Также по причине уничтожения в процедуре дуальных преобразований членов с химическим потенциалом нет возможности в рамках предложенной модели монополярного газа оценить величину насыщения (критической концентрации фуллерена для образования кластеров) [11, 12]. На осях абсцисс отложена температура t , играющая роль времени [36], координаты четвертого измерения пространства в относительных единицах.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Для интерпретации кластеризации молекул фуллерена C_{60} в матрице полимера ИПП мы предложили использовать базис топологических дефектов фиктивного центрального монополя и поверхностных дисклинаций фуллерена и представили кластеризацию в формализме решеточной модели монополярного газа.

Квантовые эффекты, присущие молекулам фуллерена под воздействием внешнего поля, наряду со стандартными термодинамическими параметрами обуславливают их кластеризацию в любых растворителях. Скорость кластеризации зависит и от внешних полей.

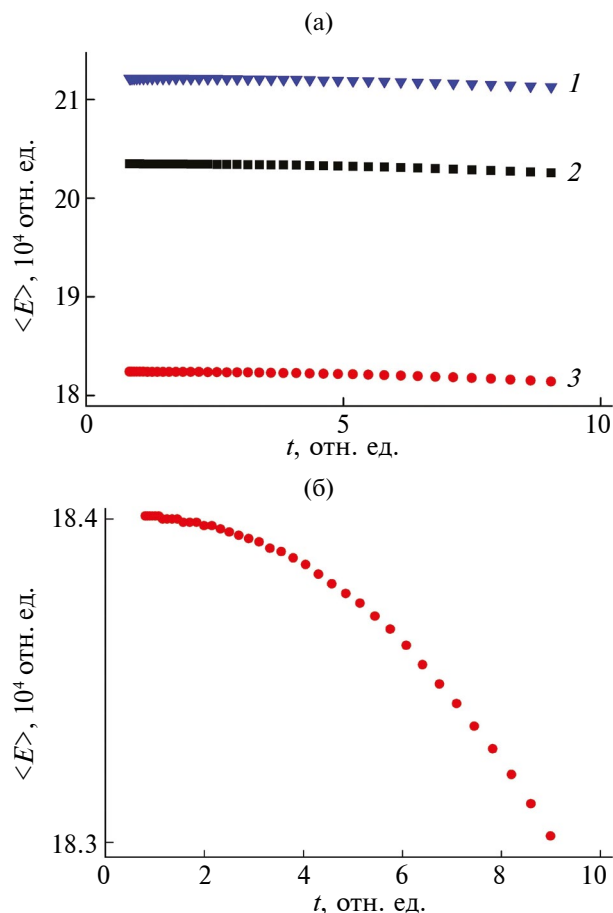


Рис. 3. Температурная зависимость средней энергии монополярных токов при концентрации наполнителя: а — 1 (1), 5 (2), 16.5 мас. % (3); б — 16.5 мас. %. Погрешность вычислений методом Монте-Карло составила 0.1% (не показана).

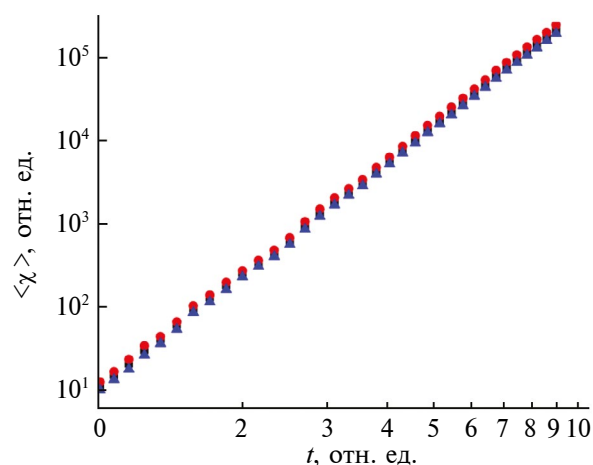


Рис. 4. Магнитная восприимчивость $\langle \chi \rangle$ в зависимости от температуры для различных концентраций наполнителя 1, 5 и 16.5 мас. % (треугольники, квадраты и кружки соответственно), погрешность вычислений методом Монте-Карло составила 0.1% (не показана).

Выражения для вычисляемых наблюдаемых характеристик дефектов (монополь и дисклинаций) и фрактальная размерность кластеров наночастиц D_f зависят от вида абелевой проекции, и в меньшей степени — от выбора сорта неевклидова пространства—времени.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FFSM-2021-0006).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications, San Diego, California: Academic Press, 1996. 965 p.
2. Elnikova L.V., Ozerin A.N., Shevchenko V.G., Nedorezova P.M., Ponomarenko A.T., Skoi V.V., Kuklin A.I. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2021. V. 29. Iss. 10. P. 783. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1896496>
3. Polshchikov S.V., Nedorezova P.M., Komkova O.M., Klyamkina A.N., Shchegolikhin A.N., Krashenninnikov V.G., Aladysheva A.M., Shevchenko V.G., Muradyan V.E. // Nanotechnologies in Russia. 2014. V. 9. № 3—4. P. 175. <https://doi.org/10.1134/S1995078014020128>
4. Shevchenko V.G., Polshchikov S.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Aladyshv A.M., Chvalun S.N. // Polymer Composites. 2015. V. 36. Iss. 6. P. 1006. <https://doi.org/10.1002/pc.23447>
5. Török G., Lebedev V.T., Cser L. // Phys. Solid State. 2002. V. 44. № 3. P. 572.
6. Aksenov V.L., Tropin T.V., Avdeev M.V., Priezzhev V.B., Schmelzer J.W.P. // Phys. Particles Nuclei. 2005. V. 36. № 1. P. 52.
7. Avdeev M.V., Khokhryakov A.A., Tropin T.V., Andrievsky G.V., Klochkov V.K., Derevyanchenko L.I., Rosta L., Garamus V.M., Priezzhev V.B., Korobov M.V., Aksenov V.L. // Langmuir. 2004. V. 20. P. 4363. <https://doi.org/10.1021/la0361969>
8. Bokare A.D., Patnaik A. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 8. P. 4529. <https://doi.org/10.1063/1.1594177>
9. Voronin D.P., Buchelnikov A.S., Kostjukov V.V., Khrapaty S.V., Wyrzykowski D., Piosik J., Prylutskyy Yu.I., Ritter U., Evstigneev M.P. // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. P. 104909. <https://doi.org/10.1063/1.4867902>
10. Peidys D.A., Mosunov A.A., Mykhina Yu.V., Prylutskyy Yu.I., Evstigneev M.P. // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 742. P. 137161. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137161>
11. Eletsii A.V., Okun M.V., Smirnov B.M. // Physica Scripta. 1997. V. 55. P. 363.
12. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // УФН. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0168.199811b.1195>
13. Liu H., Lin Zh., Zhigilei L.V., Reinke P. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 4687. <https://doi.org/10.1021/jp0775597>
14. Sundqvist B. // Adv. Phys. 1999. V. 48. № 1. P. 1. <http://dx.doi.org/10.1080/000187399243464>
15. Garcia G.Q., Cavalcante E., de M. Carvalho A.M., Furtado C. // Eur. Phys. J. Plus. 2017. V. 132. P. 183. <https://doi.org/10.1140/epjp/i2017-11457-1>
16. Kochetov E.A., Osipov V.A. // J. Phys. A: Math. Gen. 1999. V. 32. P. 1961.
17. Pudlak M., Pincak R., Osipov V.A. // Phys. Rev. A. 2007. V. 75. P. 065201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.75.065201>
18. Pudlak M., Pincak R., Osipov V.A. // Phys. Rev. A. 2006. V. 74. P. 235435.
19. Chancey C.C., O'Brien M.C.M. The Jahn-Teller Effect in C_{60} and Other Icosahedral Complexes. New Jersey, Princeton: Univ. Press, 1997. 204 p.
20. Кузьмин А.В. Структурные аспекты эффекта Яна-Теллера в кристаллах анионных комплексов фуллеренов и фталоцианинов: Дис. кандидата ф.-м.н.: 01.04.07. Черноголовка, 2018. 170 с.
21. González J., Guinea F., Vozmediano M.A.H. // Nucl. Phys. B. 1993. V. 406. P. 771.
22. Gonzalez J., Guinea F., Vozmediano M.A.H. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 172.
23. Vozmediano M.A.H., de Juan F., Cortijo A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2008. V. 129. P. 012001.
24. Kroto H. // Rev. Mod. Phys. 1997. V. 69. P. 703.
25. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. // Nature. 1985. V. 318. P. 162.
26. Cavalcante E., Carvalho J., Furtado C. // Eur. Phys. J. Plus. 2016. V. 131. P. 288. <https://doi.org/10.1140/epjp/i2016-16288-x>
27. Катанаев М.О. // УФН. 2005. Т. 175. № 7. С. 705. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0175.200507b.0705>
28. Кадич А., Эделен Д. Калибровочная теория дислокаций и дисклинаций. М.: Мир, 1987. 166 с.
29. Soloviev A.G., Solovjeva T.M., Ivankov O.I., Soloviev D.V., Rogachev A.V., Kuklin A.I. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 848. P. 012020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012020>
30. Petoukhov M.V., Franke D., Shkumatov A.V., Tria G., Kikhney A.G., Gajda M., Gorba C., Mertens H.D., Konarev P.V., Svergun D.I. // J. Appl. Crystallogr. 2012. V. 45. P. 342. <https://doi.org/10.1107/S0021889812007662>
31. Поляков А.М. Калибровочные поля и струны. Черноголовка: ИТФ им. Л.Д. Ландау, 1995. 308 с.
32. Монастырский М.И. Топология калибровочных полей и конденсированных сред. М.: ПАИМС, 1995. 478 с.

33. *Kolesnikov D.V., Osipov V.A.* // *Europ. Phys. J. B.* 2006. V. 49. P. 465.
<https://doi.org/10.1140/epjb/e2006-00087-y>
34. *Frank F.C.* // *Phil. Mag.* 1951. V. 42. № 331. P. 809.
35. *Zhan B.L., Wang C.Z., Chan C.T., Ho K.M.* // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. № 15. P. 11381.
36. *Поликарпов М.И.* // *УФН.* 1995. Т. 165. № 6. С. 627.
37. *Chernodub M.N., Gubarev F.V.* // *JETP Lett.* 1995. V. 62. № 2. P. 100.
38. *'t Hooft G.* // *Nucl. Phys. B.* 1981. V. 190. P. 455.
39. *Kronfeld A.S., Schierholz G., Wiese U.-J.* // *Nucl. Phys. B.* 1987. V. 293. P. 461.

Topological Defects in Aggregation of the C₆₀ Fullerene in the Isotactic Polypropylene Matrix

L. V. Elnikova^{1,2,*}, A. N. Ozerin³, V. G. Shevchenko^{3,}, P. M. Nedorezova⁴,
O. M. Palaznik⁴, A. T. Ponomarenko³, V. V. Skoi^{5,6}, A. I. Kuklin^{5,6,***}**

¹*National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 117218 Russia*

²*Southwest State University, Kursk, 305040 Russia*

³*N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117393 Russia*

⁴*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

⁵*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia*

⁶*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701 Russia*

*e-mail: elnikova@itep.ru,

**e-mail: shev@ispm.ru,

***e-mail: alexander.iw.kuklin@gmail.com

Basing on the data of small-angle neutron scattering for the nanocomposite composed of fullerene C₆₀ (16.5 wt. %) in the matrix of isotactic polypropylene, we received information on clusterization of nanoparticles and defined their geometric parameters and dimensionality. In this paper, we propose interpretation of particle aggregation possessing the properties of surface fractal in the size range up to 80 nm observed using small-angle neutron scattering method. Basing on the well-known theories of defect structures of a fullerene molecule C₆₀ in non-Euclidean metrics, in particular, of disclinations and monopole in two-dimensional spherical Gödel space—time, we formulate a lattice version for the action of monopole gas, in which with the lattice Monte Carlo method, using abelian projection, we estimate the energy of monopole currents at different monopole concentrations. In frames of the proposed model, it is possible to calculate fractal properties of the fullerene C₆₀ in a polymer composite and also to interpret evolution of disclinations.

Keywords: composite, isotactic polypropylene, fullerene, small-angle neutron scattering, defect structure, 't Hooft–Polyakov monopole, Gödel space—time, lattice Monte Carlo.

УДК 538.915

СКИРМИОНЫ И ФЛУКТУАЦИИ СПИНОВЫХ СПИРАЛЕЙ В СИЛЬНО КОРРЕЛИРОВАННЫХ $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ С НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОЙ КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2024 г. А. А. Повзнер^{а,*}, А. Г. Волков^а, Т. А. Ноговицына^а

^аУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: a.a.povzner@urfu.ru

Поступила в редакцию 12.01.2024 г.

После доработки 16.03.2024 г.

Принята к публикации 16.03.2024 г.

Исследованы сильно коррелированные твердые растворы $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ с нарушенной кубической структурой типа $B20$. В рамках спин-флуктуационной теории и в модели плотности электронных состояний, вытекающей из первопринципных расчетов в рамках обобщенного градиентного приближения с учетом сильных кулоновских корреляций (GGA+U), рассмотрены температурные переходы в сплавах $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ (на примере $x = 0.2, 0.3$) со взаимодействием Дзялошинского–Мория. Показано, что в рассмотренных соединениях реализуется “размытый” по температуре магнитный фазовый переход первого рода, при котором имеет место изменение знака параметра междоузельной связи в функционале Гинзбурга–Ландау. Получено, что при таком переходе в ограниченных интервалах температур и внешних магнитных полей возникают скирмионные A -фазы, за пределами которых происходят экспериментально наблюдаемые флуктуации магнитных моментов спиновых спиралей. Построены $(h-T)$ -диаграммы, на которых указаны область с дальним порядком, флуктуационная и скирмионная фазы, $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ при $x = 0.2$ и 0.3 согласуются с экспериментом.

Ключевые слова: геликоидальный ферромагнетизм, киральность, спиновые флуктуации, флуктуации спиновых спиралей, скирмионы, электронная структура, кристаллическая структура, фазовые переходы, фазовые диаграммы, взаимодействие Дзялошинского–Мория.

DOI: 10.31857/S1028096024080102, EDN: ELDEWZ

ВВЕДЕНИЕ

Моносилициды $3d$ -переходных металлов с нарушенной кубической структурой типа $B20$, такие как MnSi [1, 2], $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ [3, 4] и $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}$ [5], относятся к группе веществ, в которых наличие неоднородного обменного и кирального взаимодействия Дзялошинского–Мория (ДМ) [6, 7] приводит к возникновению геликоидальных ферромагнитных спиновых спиралей с периодами, которые примерно на два порядка превышают период кристаллической структуры, и с фиксированными по направлению волновыми векторами.

В области магнитных фазовых переходов в этих материалах в результате нейтронографических экспериментов можно наблюдать промежуточное

(между геликоидальной и парамагнитной фазами) состояние с ближним порядком в спиновой системе, в котором происходят флуктуации спиралей [8, 9]. При приложении внешних магнитных полей в этих материалах возникают скирмионы [10], природа формирования которых остается не выясненной.

В настоящей работе в рамках флуктуационной теории зонного магнетизма исследованы наблюдаемые при коротковолновом рассеянии поляризованных нейтронов ближний порядок в киральной спиновой системе и скирмионы при температурных фазовых переходах первого рода в $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ (на примере составов с $x = 0.2$ и 0.3).

МОДЕЛЬ

Сильно коррелированную электронную систему хиральных магнетиков $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ будем описывать на основе модели Хаббарда, учитывающей зонное движение и внутриатомные кулоновские корреляции [11, 12]. При моделировании внутриатомных корреляций будем принимать во внимание различие внутриатомных кулоновских взаимодействий на узлах кристаллической решетки, занятых атомами Fe или Co, а энергетический спектр зонного движения электронов будем рассматривать на основе результатов первопринципных расчетов в рамках обобщенного градиентного приближения с учетом сильных кулоновских корреляций (GGA+U), учитывающих кристаллическую структуру. Из результатов первопринципных расчетов электронной структуры сплавов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$, следует, что уровень Ферми сплавов находится в верхней энергетической зоне, сформированной преимущественно t_0 -состояниями, в которой орбитальным вырождением и взаимодействием Хунда можно пренебречь. На этом основании для расчетов используем гамильтониан модели Хаббарда [12], включающий слагаемые, описывающие зонное движение сильно коррелированных d -электронов в t_0 -орбитальном состоянии, энергетический спектр которых $\epsilon_k^{(\text{GGA})}$ может быть рассчитан в приближении GGA+U. Кроме того, для описания ферромагнитного геликоидального упорядочения, включим в данный гамильтониан слагаемое, описывающее энергию ДМ-взаимодействия, записанное в приближении среднего поля (в силу релятивистской малости этого взаимодействия): $\mathbf{h}_q^{(D)} = [\mathbf{M}_q \times \mathbf{d}_q]$ — среднее поле Дзялошинского, $\mathbf{M}_q (= \langle \mathbf{S}_q \rangle)$ — вектор неоднородной намагниченности на волновом векторе магнитной структуре $\mathbf{q}$ в единицах два магнетона Бора ($2\mu_B$), $\mathbf{d}_q = i\mathbf{d}\mathbf{q}$.

Используя для учета межэлектронных корреляций процедуру преобразований Стратоновича—Хаббарда [13], сведем исходную многочастичную задачу к описанию движения не взаимодействующих между собой d -электронов со спектром $\epsilon_k^{(\text{GGA})}$ во флуктуирующих в пространстве и времени обменном (ξ) и зарядовом (η) полях. В результате статистическую сумму $Z(x, \mathbf{h}_q)$ сильно коррелированных d -электронов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ запишем в виде интеграла от функционала Гинзбурга—Ландау—Бразовского [14, 15] по реальным и мнимым частям этих полей:

$$Z(x, \mathbf{h}_q) = \int (d\xi d\eta) (d\Omega) \times \exp \left\{ - \sum_q \left| \xi_q - \frac{\mathbf{h}_q}{c} \right|^2 - \sum_q |\eta_q|^2 + \Psi(x, \xi, \rho) \right\}. \quad (1)$$

Здесь: $(d\xi d\eta) = d\xi_0 d\eta_0 \prod_{q \neq 0, j=1,2} d\xi_q^{(j)} d\eta_q^{(j)}$ индекс j нумерует реальную и мнимую части стохастических ξ - и η -полей; $(d\Omega) = \prod_v d\Omega_v$, $d\Omega_v$ — элемент телесного угла в направлении вектора ξ_v ; $v = (\mathbf{v}, \tau)$, $\mathbf{v}$ и τ — вектор узла кристаллической решетки, занятый Fe или Co, и мацубаровское время соответственно; $c = (UT)^{1/2}$, $U = (1-x)U_{\text{Fe}} + xU_{\text{Co}}$, U_{Fe} и U_{Co} — кулоновские потенциалы, соответственно, железа и кобальта, а функционал Гинзбурга—Ландау имеет вид:

$$\Psi(x, \xi, \rho) = \sum_q (Ug(x, \mu) + X_q) \left(|\xi_q|^2 - |\rho_q/2|^2 \right) + \kappa(x, \mu) \sum_v \left[(\xi_v^2 - \rho_v^2 / 4)^2 \right], \quad (2)$$

где $g(x, \mu)$ — плотности состояний d -электронов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ при энергии химического потенциала μ , значение которого определяется условием электронейтральности (подробнее см. ниже);

$\kappa = U^3 \left(g^{(2)}(\mu) - \frac{g^{(1)2}(\mu)}{g(\mu)} \right)$ — параметр спин-спинового и спин-зарядового межмодовых взаимодействий, $g^{(n)}(\epsilon)$ — n -ая производная плотности состояний по энергии (ϵ); среднее поле $\mathbf{h}_q = \mathbf{h}_q^{(D)} + \mathbf{h}\delta_{q,0}$ включает однородное внешнее магнитное поле $\mathbf{h}$ (в единицах $2\mu_B$) и поле Дзялошинского. Величины

$$\xi_{-q} = c \left(\xi_{-q} + (2U)^{-1} (U_{\text{Co}} - U_{\text{Fe}}) \sum_v \delta p_v^{\frac{1}{2}} \xi_v \exp(iqv) \right)$$

и

$$\rho_{-q} = c \left(\eta_{-q} - (2U)^{-1} (U_{\text{Co}} - U_{\text{Fe}}) \sum_v \delta p_v \frac{\sum_{\sigma} \langle n_{\sigma 0} \rangle \exp(iqv)}{4} \right)$$

— фурье-образы обменного и зарядового полей на узле $\mathbf{v}$ и в представлении мацубаровского τ , описывают как термодинамические эффекты, так и концентрационные флуктуации локальной спиновой и зарядовой плотностей соответственно; $\langle n_{\sigma 0} \rangle$ — заполнение d -состояний электронами со спином $\sigma (= \pm 1)$ в приближении GGA+U; x — концентрация Co; $\delta p_v = p_v - x$, p_v — идемпот-

тентный оператор, равный единице, если узел $\mathbf{v}$ кристаллической решетки $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ занят атомом Co, и нулю — если занят атомом Fe. Будем считать, что атомы Co и Fe распределены по узлам кристаллической решетки хаотически, то есть $\overline{\delta p_{\mathbf{v}} \delta p_{\mathbf{v}'}} = \delta_{\mathbf{v}, \mathbf{v}'} x(1-x)$, где чертой над величинами обозначена операция усреднения по узлам кристаллической решетки.

Отметим, что в рассматриваемой задаче о фазовых переходах в киральных магнетиках с аномально большими периодами магнитной структуры, квантово-статистическое вычисление выражения для функционала свободной энергии $\Psi(x, \zeta, \rho)$ можно рассматривать в приближении, когда пространственно-временная неоднородность локальных полей [16, 17] возникает вследствие зависимости магнитной восприимчивости Паули $\chi_q^{(0)}$ от квазиимпульса и частоты. Поэтому функционал свободной энергии (2) следует дополнить слагаемым $X_q |\zeta_q|^2$, где $X_q = U(\chi_0^{(0)} - \chi_q^{(0)})$, с четырехмерным вектором $q = (\mathbf{q}, \omega_{2n})$, в котором $\mathbf{q}$ — квазиимпульс, ω_{2n} — мацубаровская Бозе-частота. Слагаемое $X_q |\zeta_q|^2$ дает поправку, учитывающую пространственно-временную неоднородность функции Линдхарда. Введение этого слагаемого позволяет учесть аномальное изменение фактора обменного усиления в области фазового перехода [16].

Поскольку в исследуемых квазибинарных сплавах зарядовое упорядочение является невозможным, и флуктуации зарядовой плотности ведут к большим флуктуациям энергии, постольку они являются маловероятными. Поэтому, при расчете статистической суммы (1), слагаемыми, пропорциональными ρ_q с $q \neq 0$, можно пренебречь.

Вычисление функциональных интегралов в (1) осуществляли в приближении седловой точки, отвечающем условию максимума подынтегрального выражения в (1) по переменным: $\eta_0 \equiv \text{Re} \eta_0$ ($\text{Im} \eta_0 = 0$), $\text{Re} \eta_q$ и $\text{Im} \eta_q$ с $q \neq 0$, $\xi_0^{(\gamma)} \equiv \text{Re} \xi_0^{(\gamma)}$ ($\text{Im} \xi_0^{(\gamma)} = 0$), $\text{Re} \xi_q^{(\gamma)}$ и $\text{Im} \xi_q^{(\gamma)}$ с $q \neq 0$ и $\omega_{2n} = 0$, $|\xi_q^{(\gamma)}|$ с $q = (\mathbf{q}, \omega_{2n})$ при $\omega_{2n} \neq 0$. Можно показать [12], что получаемые перевальные значения обменных полей связаны с фурье-образами локальной намагниченности и спиновыми корреляторами соотношениями: $\xi_q^{(\gamma)} = TM_q^{(\gamma)} / c + h_q^{(\gamma)} / U$ и $|\xi_q^{(\gamma)}|^2 = \left(\left\langle T_{\tau} |S_q^{(\gamma)}|^2 \right\rangle + 1 \right) / 2$, $\gamma = (x, y, z)$.

Из условий перевала для обменных полей получаем уравнения магнитного состояния

$$M_0^{(z)} \left(D^{-1} + 2\kappa \sum_{\mathbf{q}_0} |M_{\mathbf{q}_0}^{(z)}|^2 \right) + 2\kappa \sum_{\mathbf{q}_0^{(1)}, \mathbf{q}_0^{(2)}, \mathbf{q}_0^{(3)}} \times \\ \times M_{\mathbf{q}_0^{(1)}}^{(z)} \left(M_{\mathbf{q}_0^{(2)}}^{(2)} M_{\mathbf{q}_0^{(3)}}^{(3)} \right) \delta_{\sum \mathbf{q}_0^{(i)} = 0} = \frac{h}{U}, \quad (3a)$$

$$M_{\mathbf{q}}^{(\gamma)} \left(D^{-1} + 2\kappa M_0^{(z)} + \kappa \sum_{\mathbf{q}' \neq 0} |M_{\mathbf{q}'}|^2 + A q_0^2 \right) + \\ + 2\kappa \sum_{\mathbf{q}' \neq 0} (M_{\mathbf{q}} M_{-\mathbf{q}'} M_{\mathbf{q}'}^{(\gamma)} + \kappa (M_{\mathbf{q}} M_{\mathbf{q}}) M_{-\mathbf{q}}^{(\gamma)} + \\ + \kappa \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}'' \neq 0} (M_{\mathbf{q}'}^{(z)} M_0^{(z)}) M_{\mathbf{q}''}^{(\gamma)} \delta_{\mathbf{q} + \mathbf{q}''; \mathbf{q}} + \\ + \kappa \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}_0^{(2)} \neq 0} (M_{\mathbf{q}} M_{\mathbf{q}_0^{(2)}}) M_0^{(z)} \delta_{\mathbf{q} + \mathbf{q}_0^{(2)}; \mathbf{q}} = \frac{h_q^{(D)}}{U}, \quad (3b)$$

где $D^{-1} = 1 - Ug(x, \mu) + \tilde{\kappa} \frac{5 \langle m^2 \rangle}{3}$ — парамагнитный фактор обменного усиления, $\langle m^2 \rangle$ — средний квадрат термодинамических флуктуаций спиновой плотности; $M_{\mathbf{q}}$ — Фурье-образ локальной намагниченности на узле, $\tilde{\kappa} = \kappa + x(1-x) \frac{(U_{\text{Fe}} - U_{\text{Co}})}{U}$ — перенормированный концентрационными флуктуациями параметр межмодового взаимодействия.

Достаточное условие существования максимума подынтегральной функции (1), а значит устойчивости найденных решений уравнений (3a, 3b), сводится к следующим неравенствам:

$$2r_{q\gamma}^2 - 1 > 0; D_{\gamma}^{-1} + \kappa \left(c \xi_0^{(\gamma)} \right)^2 > 0.$$

Это условие соответствует стандартному термодинамическому условию положительности магнитной восприимчивости [12].

Химический потенциал системы (μ) удовлетворяет условию перевала по η_0 , которое оказывается эквивалентным условию электронейтральности и в первом исчезающем приближении по зарядовым и обменным полям имеет вид:

$$(N/N_0) = \partial F / \partial \mu \approx 2 \int d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon - \mu) + \\ + 2U^2 g^{(1)}(\mu) \left[\langle m^2 \rangle + \sum_{\mathbf{q}} |M_{\mathbf{q}}|^2 - \eta^2 / 4 \right]. \quad (4)$$

Для параметра пространственно-временной неоднородности X_q будем использовать модель функции Линдхарда [18, 19], и после аналитического продолжения на ось действительных частот будем записывать в виде:

$$X(\mathbf{q}, \omega) = U \left(\chi^{(0)}(0, 0) - \chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) \right) = \left(A\mathbf{q}^2 - iC \frac{\omega\theta(\omega_0 - \omega)}{|\mathbf{q}|} \right), \quad (5)$$

где $|\mathbf{q}|$ — в единицах $2k_F$, параметры A и C выражаются через значения плотности состояний и ее производных на энергии Ферми при нормальном давлении, $\omega_0 = 2v_F k_F$, v_F — скорость на поверхности Ферми, k_F — модуль волнового вектора Ферми.

Тогда из условия максимума подынтегрального выражения статистической суммы (1) по компонентам волнового вектора $\mathbf{q}$ для модуля волнового вектора геликоидальной магнитной структуры $\mathbf{q}_0$ направленного перпендикулярно плоскости, в которой лежат вектора $\mathbf{M}_{\mathbf{q}_0}$ и $\mathbf{M}_{-\mathbf{q}_0}$, имеем: $q_0 = d(1 - D^{-1})/2UA \approx d/2UA$.

При анализе фазовых переходов первого рода в модели Гинзбурга–Ландау в соответствии с уравнениями магнитного состояния (3а, 3б) получаем, что хиральный ферромагнитный дальний порядок реализуется, когда фактор обменного усиления (D^{-1}) и параметр межмодового взаимодействия (κ) положительны. В этих условиях дальний порядок можно описать как “левый” хиральный, с фурье-образами намагниченности $M_{\mathbf{q}_0}^{(x)} = M_S$, $M_{\mathbf{q}_0}^{(y)} = \text{sgn}(\mathbf{q}_0) i M_S$, $M_{\pm\mathbf{q}_0}^{(z)} = 0$ и $\mathbf{M}_0 = \chi \mathbf{h}$, где магнитная восприимчивость

$$\chi = 2U^{-1} \left[\left(X(\mathbf{q}_0, 0) + \kappa \left(|\mathbf{M}_{\mathbf{q}_0}|^2 + \langle m^2 \rangle \right) \right)^{-1} - 1 \right]. \quad (6)$$

Для значений внешнего однородного магнитного поля, определяемых неравенством: $h^{(z)}(1 + M_S) > d|\mathbf{q}_0|M_S/(4|\kappa|)$, решения уравнений (3а, 3б) описывают скирмионную систему, в которой

$$M_{\mathbf{v}}^{(x)} = M_S \cos(\mathbf{q}_{0,i} \mathbf{v} + \phi), \quad M_{\mathbf{v}}^{(y)} = M_S \sin(\mathbf{q}_{0,i} \mathbf{v} + \phi), \quad (7)$$

$$M_{\mathbf{v}}^{(z)} = \left| M_{\mathbf{q}_0}^{(z)} \right| \cos(\mathbf{q}_{0,i} \mathbf{v} + \phi) + M_0^{(z)}.$$

Вследствие стохастических флуктуаций фазы ϕ оси квантования внутри скирмионных областей могут быть направлены в одном из трех направлений системы координат. Поэтому уравнения (7) в случае скирмионной решетки следует отнести к локальной системе координат и в согласии с экспериментом [10] скирмионная фаза характеризуется шестью векторами одинаковых по модулю $\mathbf{q}_0$.

В полях, удовлетворяющих неравенству $h^{(z)}(1 + M_S) < d|\mathbf{q}_0|M_S/(4|\kappa|)$, происходит смена знака параметра межмодового взаимодействия и с увеличением температуры реализуется фазовый переход первого рода. Выше температуры T_C , которая определяется из условия $\kappa(T_C) = 0$ при $D^{-1} < 0$ возникает термодинамически неустойчивая фаза флуктуаций магнитного момента спиралей.

В этой температурно-концентрационной области ($T_C \leq T \leq T_{DM}$) сохраняется “левый” хиральный ближний магнитный порядок в виде фрагментов спиновой спирали:

$$M_{\mathbf{v}}^{(x)} = M_S \cos(\mathbf{q}_0 \mathbf{v} - \phi)$$

$$\text{и } M_{\mathbf{v}}^{(y)} = -M_S \sin(\mathbf{q}_0 \mathbf{v} - \phi), \quad (8)$$

с изменяющимися хаотически фазами ϕ , которые, как мы предполагаем, являются разностью электронных фаз Берри [20], поскольку известно, что в соединениях семейства со структурой типа $B20$ на поверхности Ферми имеется пересечение ветвей спектра, которое приводит к кривизне Берри [21, 22], причем $M_{\pm\mathbf{q}_0}^{(z)} = 0$, $\mathbf{M}_0 = \chi \mathbf{h}$.

Вследствие ферромагнитных спиновых корреляций значение ϕ оказывается фиксированным в пределах радиуса корреляций $R_C \sim \chi^{1/2}$, который при $D^{-1} < 0$ определяется выражением:

$$R_C = k_F^{-1} A^{1/2} \left(|\kappa| \left(|\mathbf{M}_{\mathbf{q}_0}|^2 + \langle m^2 \rangle \right) \right)^{-1/2}.$$

Далее с изменением температуры и внешнего магнитного поля формируется изменение знака фактора обменного усиления, что приводит к возникновению при $T_{DM}(H)$ (определяется условием $D^{-1}(T_{DM}) = 0$) парамагнитного состояния с положительным значением параметра межмодового взаимодействия. Области спиновых корреляций характеризуются фиксированным значением фазы ϕ . Если ϕ исчезает, то исчезают и решения (8), описывающие спиновые корреляции.

МАГНИТНАЯ (h – T)-ДИАГРАММА В МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ MnSi

Для численного анализа полученных выражений были использованы плотности электронных состояний, рассчитанные в рамках приближения GGA+U для составов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ с $x = 0.2$ и 0.3 . Соответствующие результаты представлены на рис. 1. Кроме того, согласно полученным

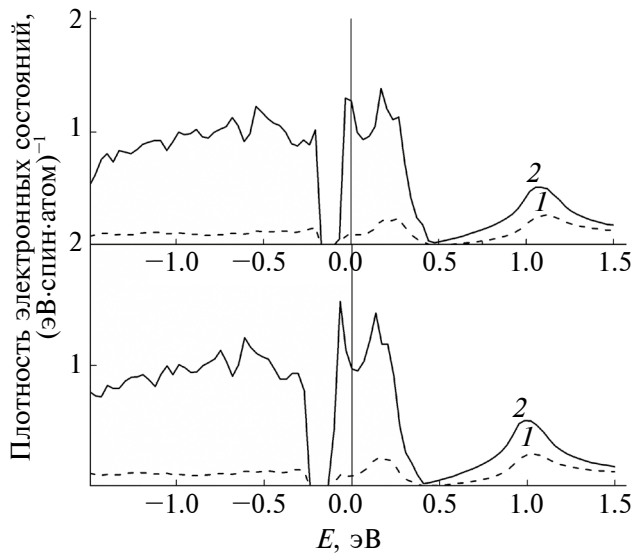


Рис. 1. Плотность электронных состояний sp (1) и d (2) сплавов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ $x = 0.2$ (сверху) и 0.3 (снизу). Положение уровня Ферми совпадает с началом отсчета энергии. Параметры хаббардовского взаимодействия задавали в приближении виртуального кристалла: $U = (1-x)U_{\text{Fe}} + xU_{\text{Co}}$, $U_{\text{Co}} = 2.4$ эВ, $U_{\text{Fe}} = 1.2$ эВ, x — концентрация кобальта.

результатам для сплавов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$, плотность электронных состояний состоит из двух зон, разделенных энергетической щелью, а зона, в которой находится уровень Ферми, формируется синглетными t_0 -электронными состояниями. Можно отметить, что в рассматриваемых составах уровень Ферми расположен вблизи области локального минимума плотности состояний (рис. 1).

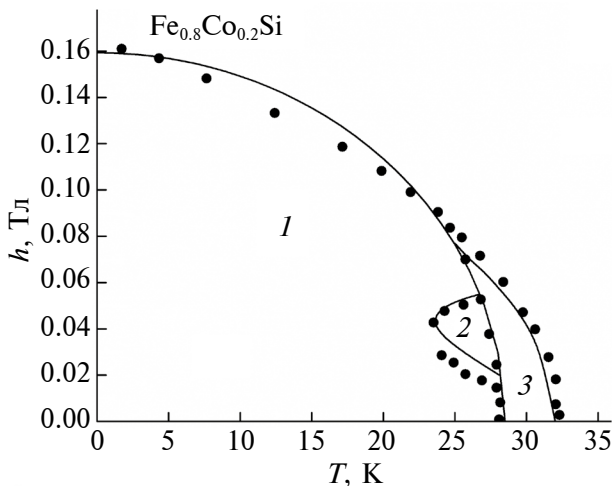


Рис. 2. Фазовая диаграмма сплава $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Si}$: точки — экспериментальные данные [8]; линии — результат расчетов.

Используя выражения (3), (4) и результаты расчетов в рамках GGA+U можно показать, что в сплавах $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Si}$ и $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Si}$ возникает смена знака κ , что ведет к резкому возрастанию тепловых флуктуаций. Значения параметров функции Линдхарда A и C определяли из сопоставления результатов расчетов магнитной восприимчивости (6) с экспериментальными данными при $h = 0$, а значения параметров Дзялошинского—Мория, использованные при расчетах, были заимствованы из работы [3].

Поскольку смена знака κ при температуре равной T_c не сопровождается исчезновением локального магнитного момента, так как магнитные фазовые переходы в исследуемых сплавах оказываются “растянутыми” по температуре. В интервале температур выше $T_c(x)$ и ниже $T_{\text{DM}}(x)$ возникает область геликоидального ближнего порядка с флуктуациями магнитного момента “левых” киральных спиновых спиралей. Рассчитанные $(h-T)$ -диаграммы для соединений с $x = 0.2$ и 0.3 приведены на рис. 2 и 3.

Кроме того, мы получаем, что на фазовых $(h-T)$ -диаграммах формируются скирмионные “карманы” (область 2 на рис. 2 и 3).

Границы (h_1 и h_2) этого интервала полей определяются уравнением: $h(1 + M_S(h)) = d|q_0| \frac{M_S(h)}{(4|\kappa(h)|)}$, и отвечают возникновению спиновых конических структур (область 1 на рис. 2 и 3). Кроме того, численный анализ показывает, что за температурно-полевыми границами области существования скирмионной фазы и области с геликоидальным

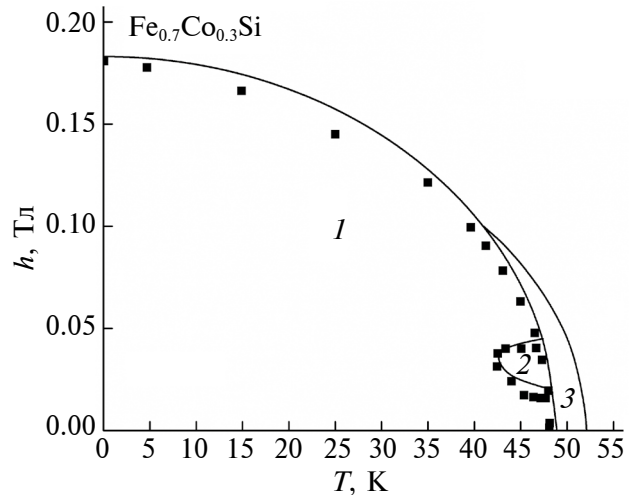


Рис. 3. Фазовая диаграмма сплава $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Si}$: точки — экспериментальные данные [10]; линии — результат расчетов.

дальним порядком (область 1 на рис. 2 и 3) реализуется фаза флуктуации магнитного момента спиралей (область 3 на рис. 2 и 3), которые наблюдаются при исследованиях коротковолнового рассеяния поляризованных нейтронов [4, 23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе с учетом результатов моделирования электронной структуры в рамках приближения GGA+U показано, что в киральных ферромагнетиках на основе квазибинарных сплавов переходных металлов (на примере $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Si}$ и $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Si}$), термодинамические и концентрационные флуктуации магнитных моментов, приводят к концентрационным превращениям, при которых возможна смена знака параметра междоудового взаимодействия. Показано, что в рассматриваемых составах реализуется “размытый” по температуре магнитный фазовый переход первого рода, при котором имеет место изменение знака параметра междоудовой связи в функционале Гинзбурга–Ландау. В этом случае возникает промежуточная область между фазами с дальним порядком в магнитной системе и парамагнитной фазой с ближним порядком в спиновой системе, характеризуемым пространственными флуктуациями магнитного момента. Получены интервалы внешних магнитных полей, при которых в рассматриваемой области “размытого” фазового перехода возникают скермионы.

Показано, что причиной возникновения наблюдаемых особенностей спиновых корреляций в геликоидальных ферромагнетиках $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ с ДМ-взаимодействием являются “размытые” по температуре фазовые переходы первого рода, которые, в соответствии с моделью Гинзбурга–Ландау, приводят к термодинамически неравновесному киральному ферромагнетизму с отрицательной междоудовой связью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты были получены в рамках задания Министерства образования и науки Российской Федерации № FEUZ-2023-0015.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beille J., Voiron J., Towfiq F., Roth M., Zhang Z.Y. // J. Phys. F: Met. Phys. 1981. V. 11. P. 2153.
2. Стилиов С.М., Перова А.Е. // УФН. 2011. Т. 181. № 11. С. 1157.
<https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0181.201111b.1157>

3. Григорьев С.В., Дядькин В.А., Малеев С.В., Menzel D., Schoenes J., Lamago D., Москвин Е.В., Eckerlebe H. // ФТТ. 2010. Т. 52. № 5. С. 852.
4. Siegfried S.-A., Altynbaev E.V., Chubova N.M., Dyadkin V., Chernyshov D., Moskvina E.V., Menzel D., Heinemann A., Schreyer A., Grigoriev S.V. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 184406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.184406>
5. Grigoriev S.V., Dyadkin V.A., Moskvina E.V., Lamago D., Wolf Th., Eckerlebe H., Maleyev S.V. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 144417.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.144417>
6. Дзялошинский И.Е. // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. № 6. С. 1548.
7. Moriya T. // Phys. Rev. 1960. V. 120. P. 91.
8. Bauer A., Garst M., Pfleiderer C. // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 235144.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.235144>
9. Janoschek M., Garst M., Bauer A., Krautscheid P., Georgii R., Boni P., Pfleiderer C. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 134407.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.134407>
10. Münzer W., Neubauer A., Adams T., Mühlbauer S., Franz C., Jonietz F., Georgii R., Böni P., Pedersen B., Schmidt M., Rosch A., Pfleiderer C. // Phys. Rev. B. 2010. V. 72. P. 041203.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.041203>
11. Hubbard J. // Proc. Roy. Soc. A. 1963. V. 276. P. 238.
12. Moriya T. // Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism. Berlin: Springer-Verlag, 1985.
13. Hubbard J. // Phys. Rev. Lett. 1959. V. 3. P. 77.
14. Brazovskii S.A., Dzyaloshinskii I.E., Kikharenko B.G. // Sov. Phys. JETP. 1976. V. 43. P. 1178.
15. Brando M., Belitz D., Grosche F.M., Kirkpatrick T.R. // Rev. Mod. Phys. 2016. V. 88. P. 25006.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.88.025006>
16. Hertz J.A., Klenin M.A. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. № 3. P. 1084.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.1084>
17. Hertz J.A., Klenin M.A. // Physica B. 1977. V. 91. № 1. P. 49.
18. Lindhard J. // Dan. Mat. Fys. Medd. 1954. V. 28. № 8. P. 1.
19. Dzyaloshinskii I.E., Kondratenko P.S. // Sov. Phys. JETP. 1976. V. 43. № 5. P. 1036.
20. Berry M.V. // Proc. Royal Soc. London A. 1984. V. 392. P. 45.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1984.0023>
21. Wilde M.A., Doderhöft M., Niedermayr A., Bauer A., Hirschmann M.M., Alpin K., Schnyder A.P., Pfleiderer C. // Nature. 2021. V. 594. P. 374.
<https://doi.org/10.1038/s41586-021-03543-x>
22. Vergniory M.G., Elcoro L., Felser C., Regnault N., Bernevig B.A., Wang Z. // Nature. 2019. V. 566. P. 480.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-0954-4>
23. Bannenberg L.J., Kakurai K., Qian F., Lelievre-Berna E., Dewhurst C.D., Onose Y., Endoh Y., Tokura Y., Pappas C. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 104406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.104406>

Skyrmions and Fluctuations of Spin Spirals in Strongly Correlated $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ with Noncentrosymmetric Cubic Structure

A. A. Povzner^{1, *}, A. G. Volkov¹, T. A. Nogovitsyna¹

¹*Ural Federal University Named After the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, 620002 Russia*

**e-mail: a.a.povzner@urfu.ru*

Strongly correlated $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ solid solutions with broken $B20$ -type cubic structure are studied. Within the framework of the spin-fluctuation theory and in the model of the density of electronic states, arising from first-principles calculations within the framework of the generalized gradient approximation taking into account strong Coulomb correlations (GGA+U) temperature transitions are considered in strongly correlated $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ alloys (for example, $x = 0.2, 0.3$) with the Dzyaloshinskii–Moriya (DM) interaction. It is shown that in the compositions under consideration, a first-order magnetic phase transition, which is prolonged in temperature, occurs, during which the sign of the intermode coupling parameter in the Ginzburg–Landau functional changes. It is found that such a transition results in the formation of skyrmion A -phases in limited ranges of temperatures and external magnetic fields, beyond which the experimentally observed fluctuations of spin spirals are realized. The constructed $(h-T)$ -diagrams (which indicate the range of long-range order, fluctuation and skyrmion phases) of $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ at $x = 0.2$ and 0.3 are consistent with the experiment.

Keywords: helicoidal ferromagnetism, chirality, spin fluctuations, spin helix fluctuations, skyrmions, electronic structure, crystal structure, phase transitions, phase diagrams, Dzyaloshinskii–Moriya interaction.

УДК 538.9

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПЛОТНЫХ МЕМБРАННЫХ ФИЛЬТРОВ СОСТАВОВ $\text{Pd}_{95}\text{Pb}_5$ И $\text{Pd}_{93.5}\text{In}_{6.0}\text{Ru}_{0.5}$

© 2024 г. О. В. Акимова^{a, *}, Т. П. Каминская^{a, **}, С. В. Горбунов^{b, ***}

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^bИнститут металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН,
Москва, 119334 Россия

*e-mail: akimova@physics.msu.ru

**e-mail: ktp53@mail.ru

***e-mail: merciles@mail.ru

Поступила в редакцию 16.01.2024 г.

После доработки 30.03.2024 г.

Принята к публикации 30.03.2024 г.

Методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии в настоящей работе изучены особенности морфологии поверхности плотных мембранных фильтров на основе палладия с элементным составом $\text{Pd}_{95}\text{Pb}_5$ и $\text{Pd}_{93.5}\text{In}_{6.0}\text{Ru}_{0.5}$ (числовые коэффициенты здесь и далее определяют состав в мас. %). Толщина плотных мембранных фильтров составляла 50 и 70 мкм соответственно. Изготовлены образцы из металлов высокой степени чистоты методами электродугового сплавления в защитной атмосфере и холодного проката с несколькими этапами промежуточного вакуумного отжига. В морфологии поверхности фильтров отмечены различия, обусловленные элементным составом сплавов. Установлены проявления кавитации в виде микроворонки при легировании палладия свинцом и отсутствие оных для сплава палладия с индием и рутением. Показаны различия шероховатости поверхности образцов. В режиме контраста латеральных сил методом атомно-силовой микроскопии установлено наличие участков поверхности различной твердости. Полученные результаты важны не только при проектировании элементного состава мембранных фильтров с целью оптимизации их эксплуатационных свойств при использовании в современных наукоемких технологических процессах, но и в индустрии контактов и микросхем с целью увеличения их износостойчивости.

Ключевые слова: плотные мембранные фильтры, сплавы на основе палладия, атомно-силовая микроскопия, растровая электронная микроскопия, морфология поверхности.

DOI: 10.31857/S1028096024080111, **EDN:** ELCODL

ВВЕДЕНИЕ

Легирование палладия рядом химических элементов в первую очередь связано с задачей улучшения сорбционных и прочностных характеристик плотных мембранных диффузионных фильтров, задействованных в процессах сепарации водорода высокой степени чистоты [1–4]. Особого внимания в поиске способов повышения надежности работы мембран требует их поверхность, на которой при проникновении водорода в металл происходят сложные процессы диссоциации молекул водорода, его избирательной адсорбции, ионизации, диффузии, а при десорб-

ции к перечисленным воздействиям добавляется рекомбинация химических связей молекул водорода, формирующихся на выходе.

Работы, проводимые в области исследования свойств поверхности мембранных фильтров, представляют интерес и актуальны для современной науки и наукоемких технологий, нуждающихся в новых функциональных материалах с особыми свойствами [5–10]. Ранее нами методами растровой электронной, оптической и атомно-силовой микроскопии были исследованы и охарактеризованы некоторые особенности морфологии поверхности мембранных фильтров,

прошедших направленное гидрирование [11–13]. Настоящая работа является продолжением исследований в этой области, так как при внедрении в палладий различных легирующих элементов формирование различий в подсистемах дефектов вносит коррективы в свойства поверхности мембранных фильтров [5, 11–13].

Методы атомно-силовой (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) являются мощными современными инструментами получения информации о морфологии поверхности функциональных материалов [4–9]. Оба метода обеспечивают визуализацию поверхности исследуемого объекта, что помогает углубленному пониманию кристаллической организации и адгезионных свойств поверхности металлических систем. Метод АСМ позволяет получить информацию о локальном окружении атомов в области размером в несколько десятков нанометров. В настоящей работе наряду с топографическим изображением проведено картирование фазы колебаний механического нанощупа (кантилевера). Получено изображение фазового сдвига (изображение в режиме контраста латеральных сил), которое отражает картину изменения механических свойств поверхности [8]. Для мембранных сплавов на основе палладия этот аспект особенно важен в вопросах учета и предотвращения деградации поверхности фильтров в рабочих процессах сепарации водорода высокой степени чистоты. Сведения по этому вопросу в литературе практически отсутствуют. Причина, вероятно, в сравнительно молодом методе наноразмерного разрешения особенностей поверхности материалов методом АСМ и резкого развития в последнее десятилетие разрешающей способности метода растровой микроскопии [14, 15].

Выявление особенностей поверхности плотных листовых мембран при легировании палладия свинцом, индием и рутением сформировало задачу настоящей работы. Были выбраны сплавы $\text{Pd}_{95}\text{Pb}_5$ и $\text{Pd}_{93.5}\text{In}_{6.0}\text{Ru}_{0.5}$, так как мембранные фильтры указанных составов показали стабильную работу при получении водорода высокой степени чистоты [1–3, 10, 16]. Кроме того, указанные концентрации легирующих элементов в сплавах, как и размеры атомов легирующих элементов — 1.66 Å (индий) и 1.75 Å (свинец) — близкие, что обеспечивает схожее деформационное воздействие на кристаллическую решетку палладия. Поставленная задача включает анализ шероховатости поверхности мембранных фильтров в зависимости от их элементного состава, что актуально для успешного решения задач водородной энергетики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы изготовлены в Институте металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова (ИМЕТ РАН). Тройной сплав с элементным составом $\text{Pd}_{93.5}\text{In}_{6.0}\text{Ru}_{0.5}$ имеет оптимальную комбинацию прочности, пластичности, водородопроницаемости и сопротивления коррозии [1].

Легирование палладия свинцом помимо увеличения водородопроницаемости мембранных фильтров позволило понизить температуру гидридного перехода α – β (где α — разбавленный раствор водорода в сплавах палладия, β — гидрид; содержание водорода в сплавах допустимо до 0.8 долей по отношению к атомам металлов [10]). Понижение температуры взаимнообратимого перехода α – β — значимый фактор снижения дилатации кристаллической решетки фильтров при взаимодействии металлов с водородом. Однако легирование свинцом палладия сформировало высокодисперсную структуру сплава и уменьшило пластичность листовых мембран в сравнении с фильтрами из нелегированного палладия [10].

Исследования методом АСМ проведены на сканирующем зондовом микроскопе Smena-A (платформа Solver производства ЗАО “НТ-МДТ”, Россия) с применением стандартных кремниевых кантилеверов HA_NC ETALON длиной 80–110 мкм с резонансными частотами 130–250 кГц и радиусом закругления острия менее 10 нм. Информация о топографических особенностях поверхности образцов получена в полуконтактном режиме с целью меньшего травмирования как поверхности, так и кантилевера. Обработка АСМ-изображений поверхности выполнена программными средствами визуализации и анализа. При оценке шероховатости поверхности мембран усредняли результаты измерений при 10 случайных положениях кантилевера, определяя абсолютное значение среднего арифметического параметра отклонения профиля от базовой длины. Суммарная площадь сканирования поверхности каждого из образцов составила не менее 17400 мкм².

Исследования методом РЭМ проведены с помощью растрового электронного микроскопа Supra 40-30-87. Ускоряющее напряжение для электронов составило 10 кВ. Изображения поверхности получены в режимах детектирования как вторичных, так и отраженных электронов. Информацию об особенностях поверхности с разрешением от 100 мкм до 200 нм анализировали с участков площадью от 1.5 мм².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мембрана $Pd_{95}Pb_5$

На рис. 1 приведены АСМ-изображения поверхности мембранного фильтра элементного состава $Pd_{95}Pb_5$. Как видно, на поверхности мембраны легированного свинцом палладия присутствует тройной стык зерен (рис. 1а). Видны микрополости вдоль границ зерен (обозначены светлыми стрелками) от 0.5 до 2 мкм в диаметре и кавитационные воронки в теле зерен (темные стрелки).

Топографическое изображение образца (рис. 1а) выявило наличие относительно крупных, от 2.5 до 7 мкм в диаметре (рис. 1б), холмообразных выступов в окружении воронок кавитации диаметром от 1 до 3 мкм. На трехмерном изображении поверхности мембраны (рис. 1в) видно, что крупные деформационные выступы сформированы преимущественно по границам зерен.

Сечение одного из таких участков поверхности (с выступом) плоскостью (на рис. 1а плоскость сечения отмечена горизонтальной белой линией) показало, что выступы возвышаются над плоско-равнинной областью мембраны на 400 нм и окружены кавитационными воронками, максимально уходящими в матрицу сплава на 100 нм (рис. 1б).

Изображение в режиме контраста латеральных сил (рис. 1г) указывает на участки периодического изменения твердости поверхности, также и выступы существенно различаются по контрасту с матричной областью, что свидетельствует о наличии участков поверхности повышенной твердости. На рис. 1а и 1г рамкой выделен участок плоской области образца, о чем свидетельствует отсутствие существенного изменения его окраса по шкале соответствия цвета высоте рельефа (рис. 1а). На рис. 1г этот участок показан в увеличении в выноске. Как видно из увеличенного изображения поверхности, на участке наблюдаем укладку ламелей в среднем с периодом в 2 мкм. Контраст границ ламелей выше, чем внутренней их области, что можно объяснить периодически вариациями твердости материала на поверхности либо сил адгезии. Такое объяснение полагаем при выявлении ламельной укладки обоснованным формированием границ и их деформациями.

В области отсутствия на поверхности мембраны существенного количества микрополостей кавитации и холмообразных выступов сечение плоскостью (вертикальная белая линия на рис. 1а) показало (рис. 1б), что шероховатость поверхности в среднем не превышает 170 нм на площади в 900 мкм² и присутствуют области плотной ла-

мельной укладки с периодом от 2 до 3 мкм. Эту особенность сплавов системы палладий–свинец, а именно формирование кристаллической структуры ламелей в нанобластях и их плотную укладку, мы отмечали ранее для других мембран по результатам оптической микроскопии и растровой электронной микроскопии поверхности [12, 16].

Представленные на рис. 2 изображения поверхности получены в настоящей работе в режиме детектирования вторичных электронов.

РЭМ-изображение на рис. 2а показывает бимодальное распределение размеров и формы зерен сплава: размеры зерна 1 превышают размеры зерен 2 и 3 практически в 3 раза, а зерна 4 — в 9 раз. На вставке в левом углу изображения показан расчет вероятности распределения зерен по размерам для площади поверхности 52749 мкм². Размеры крупных зерен превышают размеры малых зерен от 3 до 8 раз. На графике выделена область, на которой видно, что зерна малого размера составляют 40% от общего числа. Подобное бимодальное распределение объясняет высокие показатели прочности сплава (табл. 1).

В последние десятилетия внимание к взаимосвязи бимодального распределения размеров зерен и высоких прочностных характеристик существенно возросло [17, 18], так как большинство сплавов, содержащих нанокристаллиты, при повышении твердости проявляют низкую пластичность [19, 20] и бимодальное распределение зерен по размерам рассматривается как один из возможных способов оптимизации свойств прочности и пластичности [19–21].

На рис. 2б приведена воронка кавитации в теле зерна, также виден выход на поверхность плоскостей скольжения. Интересный результат получен по своеобразному формированию деформационных выступов на поверхности мембраны, которые сопровождаются возникновением воронок в основании (рис. 2в).

Мембрана $Pd_{93.5}In_{6.0}Ru_{0.5}$

Для мембраны $Pd_{93.5}In_{6.0}Ru_{0.5}$ ясно выраженных границ зерен, как в случае сплава $Pd_{95}Pb_5$ (рис. 1), на АСМ-изображении поверхности не наблюдали (рис. 3). Сплав подтвердил свои особенности, отмеченные ранее для мембран аналогичного состава [11] — малоугловые границы зерен, нанодисперсность структуры, отсутствие процессов декогерезии и слабо выраженная кавитация на поверхности.

Шероховатость поверхности сплава составила 200 нм на площади в 1000 мкм², что вдвое ниже шероховатости поверхности сплава палладий–

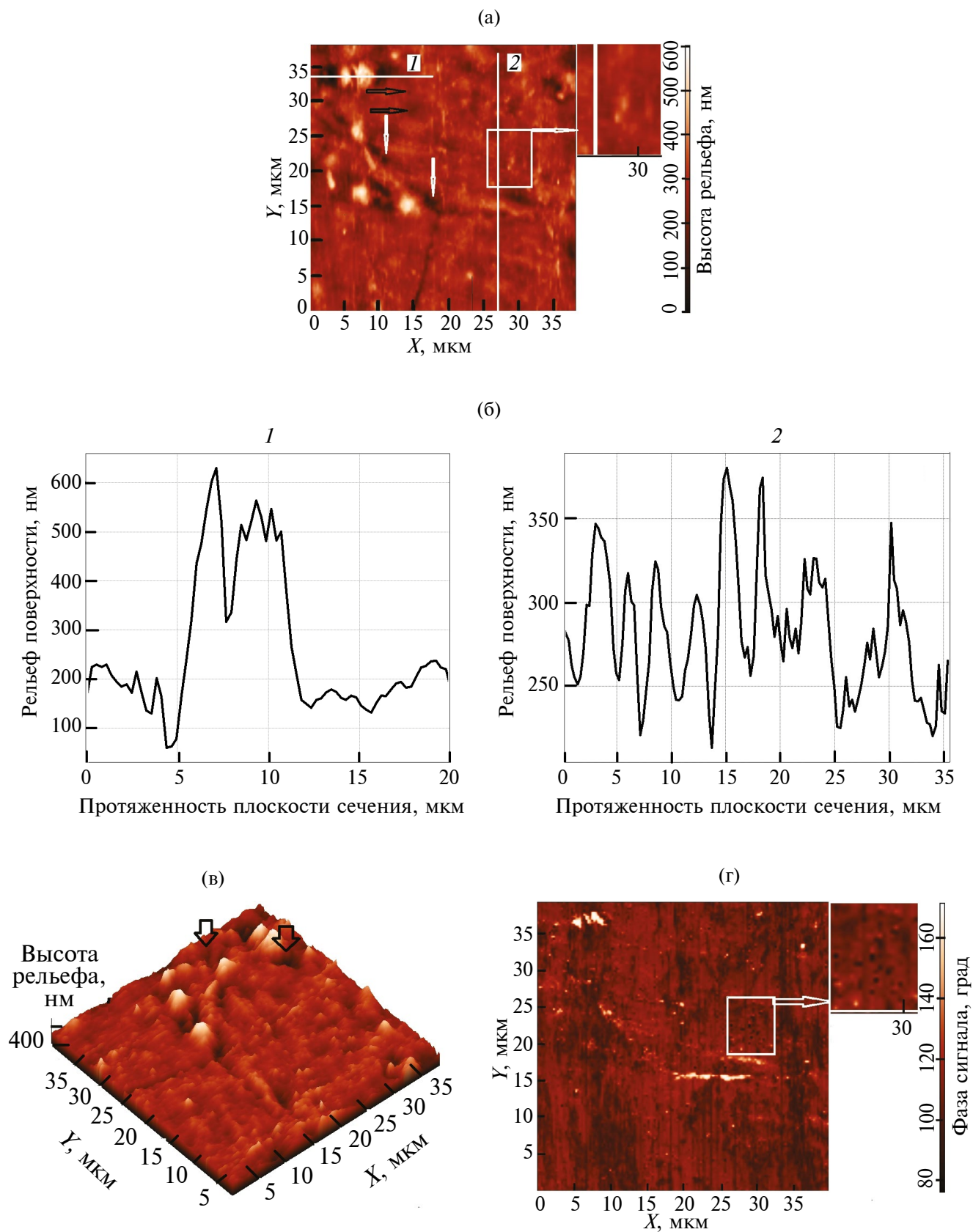


Рис. 1. Амплитудное (а), трехмерное (в) и фазовое (г) АСМ-изображения поверхности образца состава $\text{Pd}_{95}\text{Pb}_5$ и профили рельефа выделенных на рис. 1а участков 1 и 2 (б).

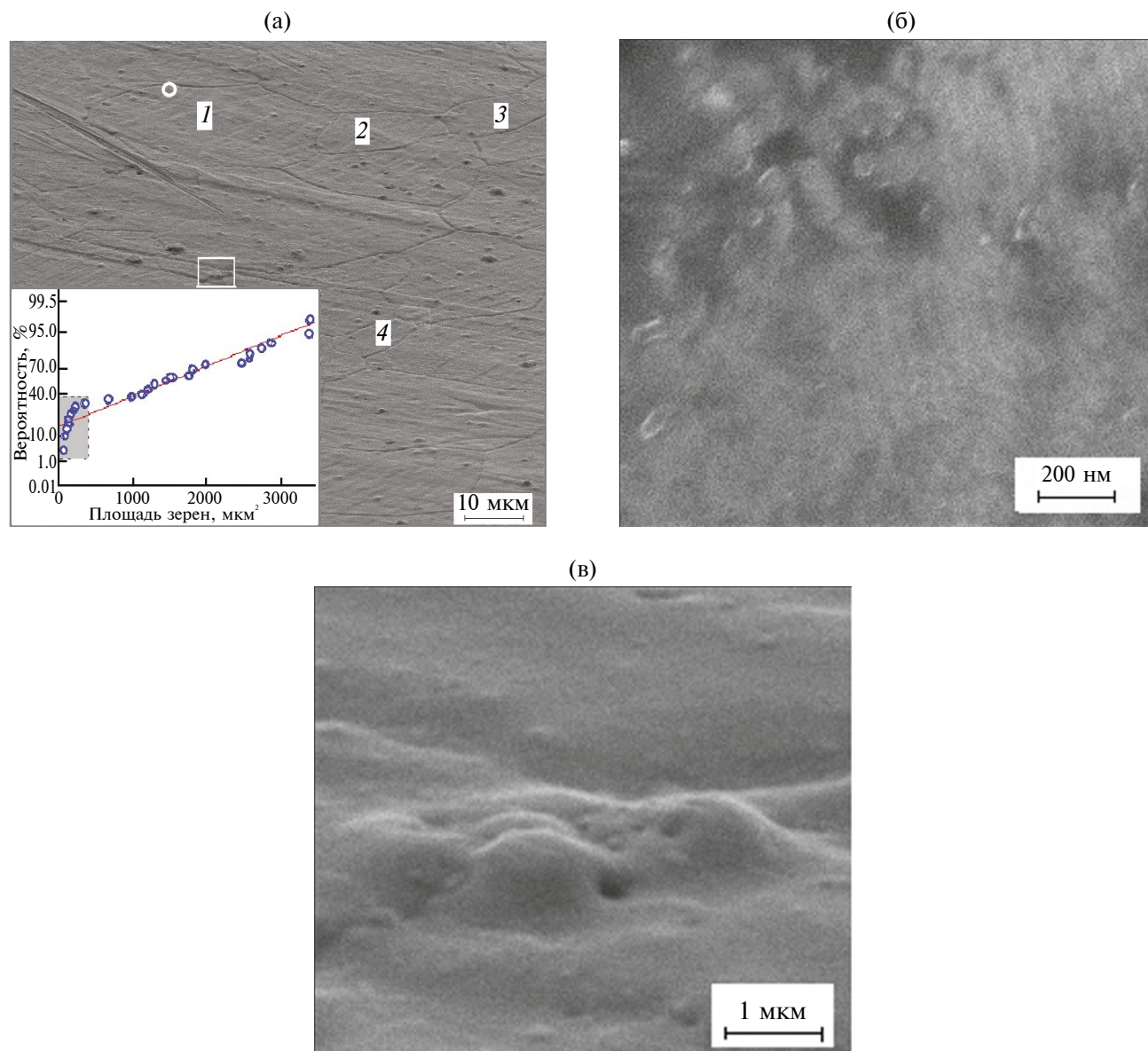


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности сплава $\text{Pd}_{95}\text{Pb}_5$, полученные в режиме детектирования вторичных электронов: а — бимодальное распределение зерен сплава по размерам; снимок выполнен под углом 72° к поверхности для отображения деформационных выступов; б — воронка в теле зерна с выявленной столбчатой укладкой кристаллитов; в-конгломерация колоколообразных выступов на границе зерен в области, выделенной квадратной рамкой на рис. 2а. На вставке рис 2а показан результат расчета (точки) вероятности распределения зерен по размерам на поверхности площадью 52749 мкм^2 , сплошной показано нормальное распределение.

Таблица 1. Функциональные характеристики мембранных сплавов: $\langle D \rangle$ — средний размер областей когерентного рассеяния, $\Delta V/V_{\text{Pd}}$ — относительное изменение объема элементарной ячейки палладия при внедрении в кристаллическую решетку легирующего элемента, δ -пластичность сплавов; a — период кристаллической решетки основной фазы

Элементный состав сплава, мас. %	a , нм [5, 16]	Твердость H_V , кг/мм² [1, 10]	$\Delta V/V_{\text{Pd}}$, %	$\langle D \rangle$, нм	δ , % [1, 10]	Водородопроницаемость по отношению к показателю водородопроницаемости палладия при 673 К [1, 10]
$\text{Pd}_{95}\text{Pb}_5$	0.39054 ± 0.00008	65	1.2	43.5	12	1.6
$\text{Pd}_{93.5}\text{In}_{6.0}\text{Ru}_{0.5}$	0.39077 ± 0.00007	114	1.4	35.7	26	1.2

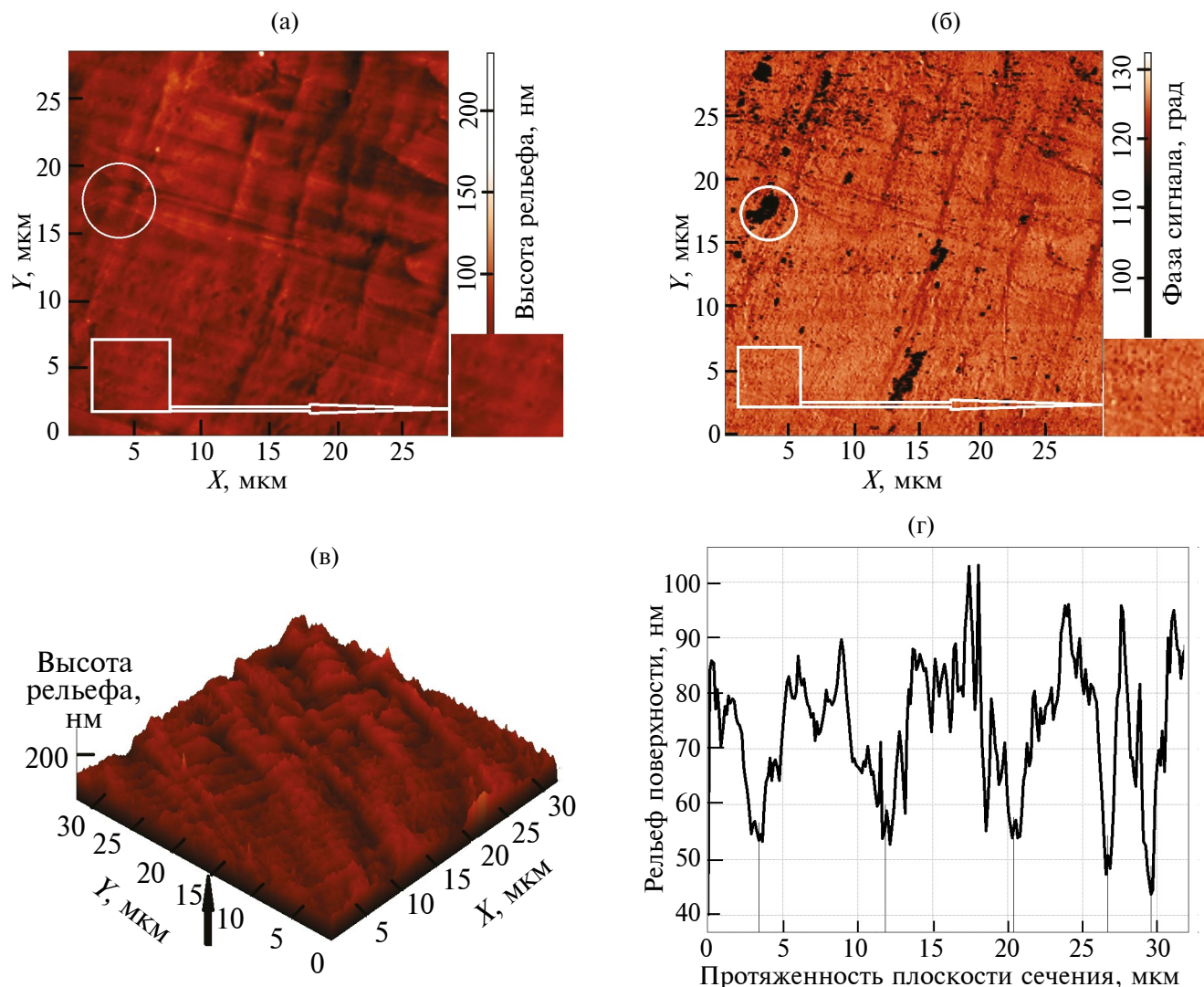


Рис. 3. Амплитудное (а), трехмерное (б) и фазовое (в) АСМ-изображения поверхности образца состава $\text{Pd}_{93.5}\text{In}_{6.0}\text{Ru}_{0.5}$ и профиль сечения мембраны плоскостью (г), указанной стрелкой на рис. 3б.

свинец, если не рассматривать высоты холмообразных выступов на поверхности образца состава $\text{Pd}_{95}\text{Pb}_5$. Если сравнение проводить с учетом холмообразных формирований, то шероховатость поверхности мембраны $\text{Pd}_{93.5}\text{In}_{6.0}\text{Ru}_{0.5}$ в три раза ниже шероховатости поверхности мембраны состава $\text{Pd}_{95}\text{Pb}_5$. Заинтересованность исследователей в уменьшении шероховатости мембранных фильтров [22] обусловлена не только отсутствием загрязнения их поверхности углеродом и повышением периода работоспособности, но и с востребованностью сплавов на основе палладия в электронной промышленности при проектировании разъемов и контактов микросхем [23].

На АСМ-изображениях поверхности мембраны (рис. 3а, 3б) этого сплава нами отмечены области выраженной дендритной структуры

(увеличенное изображение выделенной области). Дендритность поверхности заметна и на рис. 3в: крупные деформационные ступеньки расположены с периодом от 3 до 9.5 мкм. Их максимальная высота до 50 нм. Ступеньки изрезаны дендритной укладкой ламелей высотой от 5 до 15 нм с периодом 0.5 мкм, отражено в профиле сечения (рис. 3г). В работе [11] была получена схожая дендритная структура поверхности сплава, которую объяснили наличием “фазы порядка”. В этом случае квазиоднородное распределение атомов сплава испытывает пространственно-периодическую модуляцию, что формирует флуктуации деформаций.

На АСМ-изображении, выполненном методом латеральных сил, заметны вариации контраста, что показывает высокую чувствительность от-

клика сигнала по фазе к локальным вариациям твердости поверхности исследуемого образца (рис. 3б — выделено белой окружностью). Полагаем, что причиной изменения латеральной силы полагаем флуктуации элементного состава на разных участках поверхности. На рис. 3а топологическую область формирования пониженной твердости поверхности мы выделили в аналогичной окружности. По всей видимости, обнаружение подобных участков свидетельствует о наличии фазы, обедненной легирующими элементами, которые при добавлении к палладию увеличивают твердость поверхности мембран [1, 3].

На рис. 4 приведены изображения поверхности мембраны, полученные в режиме детектирования вторичных электронов. РЭМ-изображение на рис. 4а показывает редкие деформационные выступы на поверхности мембраны. В отличие от сплава $\text{Pd}_{95}\text{Pb}_5$ деформации не сопровождаются формированием воронок в основании. Микровыступы являются сторонами кратеров (рис. 4б), сформированными редкими углублениями сдвиговой деформации. Форма этих углублений эллипсовидная, соотношение диаметров от 1.3 до 1.6 (рис. 4б). Крупное сдвиговое углубление, показанное в увеличении на рис. 4в имеет разме-

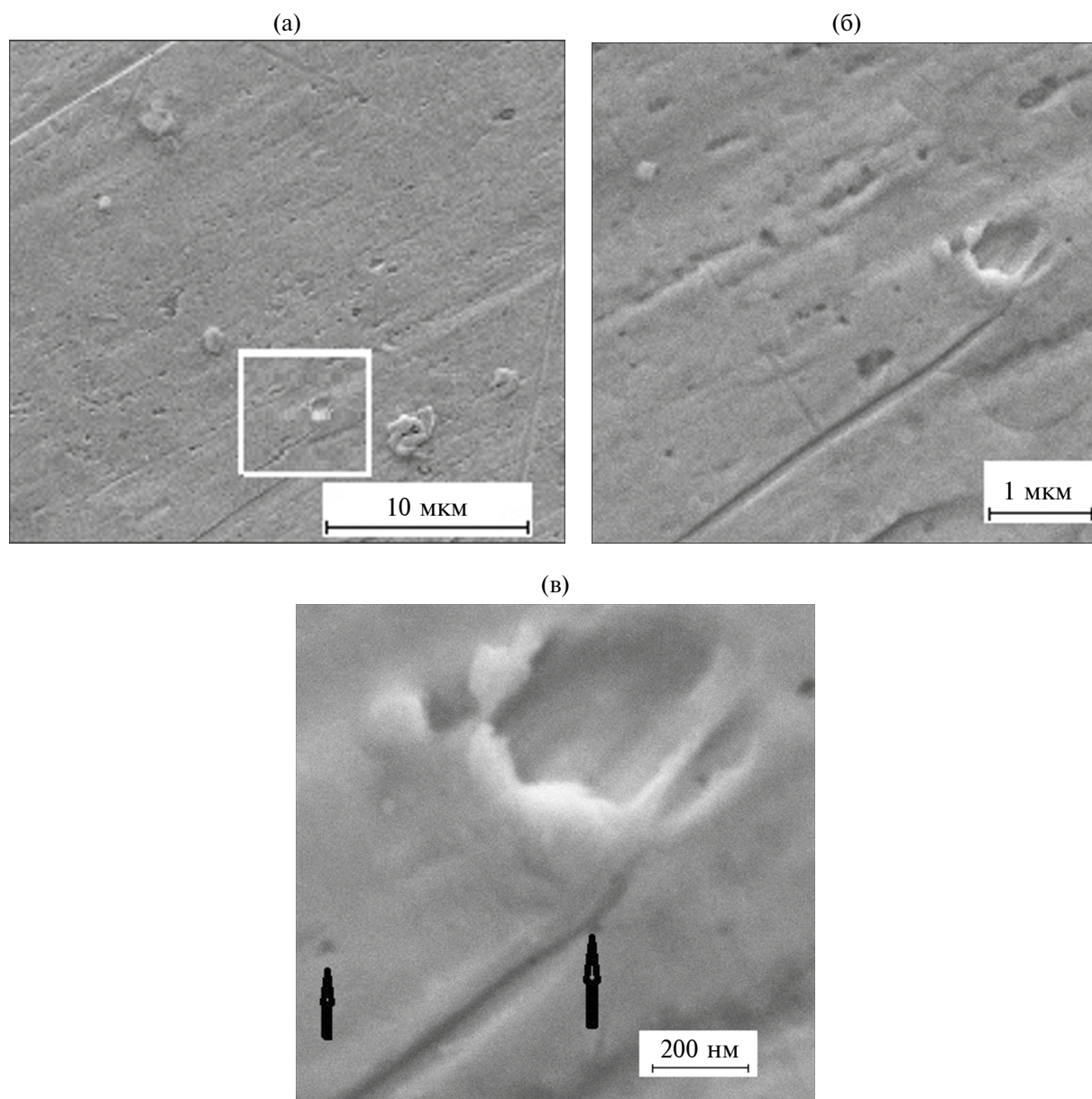


Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности сплава $\text{Pd}_{93.5}\text{In}_{6.0}\text{Ru}_{0.5}$, полученные в режиме детектирования вторичных электронов: а — поверхность сплава с выделенной областью деформации поверхности; б — увеличенное изображение области в 3б мкм²; в — увеличенное изображение области сдвиговой деформации материала на поверхности.

ры 651×860 нм. По краям сдвиговой “воронки” расположен пластический оттесненный материал, просматриваются полосы сдвиговой деформации.

Форму правильной окружности на поверхности сплава имеют малые полости (указаны черными стрелками на рис. 4в). Минимальный размер диаметра таких полостей 22 нм, максимальный 112 нм. Эти полости, полагаем, могут быть обусловлены коагуляцией вакансий в приповерхностном слое материала.

В табл. 1 приведены важные функциональные характеристики исследуемых сплавов и период кристаллической решетки основной фазы, установленные методом рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения на станции рентгеноструктурного анализа Научно-исследовательского центра “Курчатовский институт” [16, 24]. Как видно из табл. 1, однозначный ответ на причины формирования различий в морфологии поверхности фильтров в настоящий момент не сформирован, идет поиск основных причин и закономерностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами АСМ и РЭМ проведен сравнительный анализ морфологии поверхностей плотных мембранных фильтров палладиевых сплавов $\text{Pd}_{95}\text{Pb}_5$ и $\text{Pd}_{93.5}\text{In}_{6.0}\text{Ru}_{0.5}$. В работе экспериментальное подтверждено влияние элементов легирования палладия на формирование рельефа поверхности плотных мембранных фильтров.

На АСМ-изображениях, полученных методом контраста латеральных сил, на поверхности образцов выявлено распределение участков различной твердости. Различия в фазовых АСМ-изображениях поверхности указывают на влияние температуры плавления компонентов сплавов и процессов упорядочения атомов в процессах формирования фазового состава поверхности.

Полученные экспериментальные результаты важны для понимания и учета причин деградиационных изменений поверхности мембранных фильтров в технологических процессах водородной энергетики и могут быть рассмотрены для металлических систем, контактирующих с водородом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Мембраны были изготовлены по гос. заданию № 075-01176-23-00. Авторы выражают благодарность Н.Р. Рошан за интерес к их работе и полезные замечания.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы настоящей работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R.* // *Plat. Metals Rev.* 2011. V. 55. P. 3.
2. *Al-Mufachi N.A., Rees N.V., Steinberger-Wilkens R.* // *Ren. Sustain. Energy Rev.* 2015. V. 47. P. 540. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.03.026>
3. *Бурханов Г.С., Кольчугина Н.Б., Рошан Н.Р., Словейцкий Д.И.* // Тяжелое машиностроение 2007. № 11. С. 17.
4. *Alqaheem Y., Alomair A.A.* // *Membranes.* 2020. V. 10. P. 33. <https://doi.org/10.3390/membranes10020033>
5. *Akimova O.V., Tereshina I.S., and Kaminskaya T.P.* // *Mater. Sci.Forum.* 2021. V. 1037. P. 626. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1037.626>
6. *Creuzet F., Ryschenkow G., Arribart H.* // *J. Adhesion.* 1992. V. 40. P. 15.
7. *Ломов А.А., Захаров Д.М., Тарасов М.А., Чекушкин А.М., Татаринцев А.А., Киселев Д.А., Ильина Т.С., Селезнев А.Е.* // Журнал технической физики. 2023. Т. 93. Вып. 7. С. 897. <https://doi.org/10.21883/JTF.2023.07.55743.83-23>
8. *Суханова Т.Е., Светличный В.М., Кузнецов Д.А., Вылегжанин М.Э., Ваганов Г.В., Лебедев Н.В.* // Журнал технической физики. 2021. Т. 91. Вып. 10. С. 1491. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.10.51361.88-21>
9. *Sharma B., Kim J.S.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 25446. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.142>
10. *Gorbunov S.V., Kannykin S.V., Penkina T.N., Roshan N.R., Chustov E.M., Burkhanov G.S.* // *Russian Metallurgy (Metally).* 2017. V. 1. P. 54. <https://doi.org/10.1134/S0036029517010050>
11. *Акимова О.В., Терешина И.С., Каминская Т.П.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 10. С. 64. <https://doi.org/10.31857/S1028096021100022>
12. *Акимова О.В., Каминская Т.П., Попов В.В., Горбунов С.В.* Морфология поверхности плотных мембранных фильтров на основе палладия с различными легирующими элементами // Материалы международной конференции “Живучесть и конструкционное материаловедение”. Москва. 9–11 ноября 2022 г. С. 7. ISBN 978-5-904282-17-2
13. *Akimova O.V., Tereshina I.S., Kaminskaya T.P.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2021. V. 2103. P. 012228. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2103/1/012228>
14. *Wang Y., Zhang X., Xu J., Sun X., Zhao X., Li H., Liu Y., Tian J., Hao X., Kong X., Wang Zh., Yang J., Su Y.* // *Front. Chem.* 2022. V. 10. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.931169>

15. Borrajo-Pelaez R., Hedström P. // Solid State Mater. Sci. 2018. V. 43. Iss. 6. P. 455.
<https://doi.org/10.1080/10408436.2017.1370576>
16. Akimova O.V., Svetogorov R.D., Ovcharov A.V., Roshan N.R. // Membranes. 2022. V. 12. P. 1132.
<https://doi.org/10.3390/membranes12111132>
17. Szabó P.J., Field D.P., Jóni B., Horky J., Ungár T. // Metallurgical Mater. Trans. A. 2015. V. 46. P. 1948.
<https://doi.org/10.1007/s11661-015-2783-x>
18. Zha M., Zhang H.-M., Yu Zh.-Y., Zhang X.-H., Meng X.-T., Wang H.-Y., Jiang Q.-Ch. // J. Mater. Sci. Technol. 2018. V. 34. Iss. 2. P. 257.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.11.018>
19. Wang Y., Chen M., Zhou F., Ma E. // Nature. 2002. V. 419. Is. 6910. P. 912.
<https://doi.org/10.1038/nature01133>
20. Mahesh B.V., Singh Raman R.K., Koch C.C. // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. Iss. 22. P. 7735.
<https://doi.org/10.1007/s10853-012-6686-6>
21. An X.H., Han W.Z., Huang C.X., Zhang P., Yang G., Wu S.D., Zhang Z.F. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 201915.
<https://doi.org/10.1063/1.2936306>
22. Agnolin S., Melendez J., Di Felice L., Gallucci F. // Int. J. Hydr. Energy. 2022. V. 47. P. 28505.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.164>
23. Antler M. // Platinum Metals Rev. 1982. V. 26. P. 106.
<https://doi.org/10.1595/003214082X263106117>
24. Akimova O.V., Svetogorov R.D. // Materials Today: Proc. 2021. V. 38. P. 1416.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.117>

Comparative Analysis of the Surface Morphology of Dense Membrane Filters Pd₉₅Pb₅ and Pd_{93.5}In_{6.0}Ru_{0.5}

O. V. Akimova^{1,*}, T. P. Kaminskaya^{1,**}, S. V. Gorbunov^{2,***}

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

²A.A. Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow 119334 Russia

*e-mail: akimova@physics.msu.ru,

**e-mail: ktp53@mail.ru

***e-mail: merciles@mail.ru

Features of the dense palladium-based membrane filters surface morphology are studied in this work using atomic force microscopy and scanning electron microscopy methods. Element compositions of the filters are Pd₉₅Pb₅ and Pd_{93.5}In_{6.0}Ru_{0.5} (hereafter numerical coefficients determine the composition in wt.%). The thickness of dense membrane filters is 50 and 70 μm, respectively. Samples from metals of high purity were made by methods of electric arc fusion in a protective atmosphere and cold rolled with intermediate vacuum annealing. Morphology of the filter surface shows differences due to the element composition of the alloys. Manifestations of cavitation in the form of micron-sized funnels were found in palladium doping with lead and the absence of such funnels for palladium alloy with indium and ruthenium. Differences in the surface roughness of the samples are shown. In the mode of contrast of lateral forces, the atomic force microscopy method determined the presence of surface areas of different hardness. The obtained results are important for the choice of the material for the manufacture of membrane filters with improved performance characteristics and for the development of the elemental composition of membrane filters in order to optimize their operation in high-tech modern technological processes.

Keywords: dense membrane filters, palladium-based alloys, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, surface morphology.

УДК 544.171.6:544.18

АТОМНОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТИЛЕНА: РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2024 г. М. М. Татевосян^а, В. Г. Власенко^{а, *}, А. А. Ширяева^а, Т. Н. Жукова^б

^аЮжный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики,
Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^бДонской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, 344002 Россия

*e-mail: v_vlasenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.01.2024 г.

После доработки 30.03.2024 г.

Принята к публикации 30.03.2024 г.

Изучено атомное и электронное строение двух кремнийорганических полимеров $[-Ph_2Si-(C\equiv C)_2-]_n$ (P1) и $[-Ph_2Si-(C\equiv C-C\equiv C)-]_m$ (P2) (где Ph — фенильная группа) ацетиленового и диацетиленового типа методами теории функционала плотности и рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Полученные рентгеновские эмиссионные спектры $SiK_{\beta 1}$ этих полимеров интерпретированы на основе анализа распределения парциальных электронных состояний, полученных из квантово-химических расчетов. Количественные характеристики параметров химического взаимодействия атомов, такие как заселенности, натуральные заряды и электронные конфигурации в исследованных полимерах получены на основе анализа гибридных натуральных связевых орбиталей. Полученные значения поляризационных коэффициентов натуральных связевых орбиталей указывают на локализацию электронной плотности преимущественно на атомах углерода. Электронные конфигурации для атомов углерода, входящих в различные фрагменты, существенно отличаются. Для атомов C этинильных (диэтинильных) фрагментов они близки к линейной σ -связи $sp^{1.03}$ (P1) и $sp^{0.95}$ (P2) типа, тогда как для атомов C фенильных фрагментов конфигурация является $sp^{2.42}$, промежуточной между sp^2 и sp^3 , в соответствии с молекулярной геометрией. Натуральные заряды на Si в обоих полимерах практически одинаковы: $+1.58e$, $+1.59e$ (e — заряд электрона), тогда как натуральные заряды на атомах углерода диэтинильной группы меньше по сравнению с зарядом атомом углерода этинильной группы от $-0.42e$ до $-0.36e$.

Ключевые слова: кремнийорганические полимеры, ацетилен, диацетилен, рентгеновская эмиссионная спектроскопия, теория функционала плотности, атомная структура, электронное строение, натуральные связевые орбитали, гиперсопряжение.

DOI: 10.31857/S1028096024080127, EDN: ELCFQN

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие современной промышленности опирается на создание качественно новых, обладающих уникальными свойствами, материалов. Среди таких материалов особое значение имеют кремнийорганические соединения, которые, благодаря своим свойствам, таким как высокая термическая и химическая устойчивость, низкие температуры стеклования и потери текучести полимеров, малая летучесть и зависимость вязкости, эластичности, диэлектрических свойств

от температуры, гидрофобность, биологическая инертность и другим физико-химическим свойствам, имеют к настоящему времени огромное количество примеров практического применения в области легкой промышленности, химического производства, сельского хозяйства и пр. Одним из классов полимеров, который широко исследован, являются кремнийорганические полимеры, состоящие из силильных звеньев вдоль линейной основной цепи, чередующихся с ацетиленовыми (Et) или диацетиленовыми (Ett) фрагмен-

тами [1–3]. Ацетиленовые и диацетиленовые группы придают этим полимерам интересные свойства, особенно в отношении термической стабильности и электропроводности. Линейные макромолекулярные высоконенасыщенные кремний-углеводороды нашли применение в качестве полупроводниковых материалов, пленок, мембран для разделения газов, фото- и радиочувствительных материалов, а также как прекурсоры для получения волокон и керамики на основе карбида кремния. Еще одним перспективным применением кремнийорганических соединений, содержащих этинильные группы, является создание на их основе высокоэффективных электрохимических материалов для аккумуляторных батарей [4]. В работе [4] было показано, что покрытие анодных материалов аккумуляторов трехмерным алмазоподобным каркасом, образованным связыванием атомов кремния с ацетиленовыми и диацетиленовыми группами (такой материал назван кремний-алмазином Si-DY), позволяет получить исключительные электрохимические характеристики. Алмазоподобная каркасная структура обеспечивает стабильность этого материала Si-DY, в то время как многочисленные ацетиленовые связи обеспечивают хорошую проводимость и большое количество активных центров, а также транспортных путей в однородных полостях для хранения и диффузии ионов Li, Na и K. Изготовленные натрий- и калий-ионные батареи с электродами из Si-DY демонстрируют превосходные электрохимические характеристики, такие как высокую удельную емкость 812 мВт·ч/г и 512 мВт·ч/г, соответственно, и высокую циклическую стабильность (до 5000 циклов зарядки–разрядки). Такие результаты указывают, что Si-DY обладает большим потенциалом для его применения в высокопроизводительных батареях.

Предсказание физико-химических характеристик таких материалов требует знания их атомной структуры и электронного строения. Одним из экспериментальных методов изучения электронного строения соединений является рентгеновская эмиссионная спектроскопия высокого разрешения. Рентгеновские эмиссионные спектры образуются в результате электронных переходов на предварительно образованные вакансии на глубоком уровне (например, K-уровне) с вышележащих заполненных орбиталей. Процессы эмиссии рентгеновских спектров имеют локальный характер и подчиняются дипольным правилам отбора, что позволяет получать информацию не только об энергетическом распределении плотности электронных состояний, но и парциальных (определяемых угловыми моментами

электронов) плотностях состояний в валентной зоне. Для интерпретации рентгеновских результатов большое значение имеют современные квантово-химические расчеты, которые позволяют определить равновесные молекулярные структуры исследуемых соединений, установить детали химических взаимодействий атомов в соединениях и сопоставить их с данными эксперимента.

В настоящей работе методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантово-химических расчетов исследовано электронное и атомное строение двух кремнийорганических полимеров $[-Ph_2Si-(C\equiv C)_2-]_n$ (P1) и $[-Ph_2Si-(C\equiv C-C\equiv C)_2-]_m$ (P2) с чередующихся ацетиленовыми или диацетиленовыми фрагментами. Основной целью было изучение влияния длины полимерной цепочки и изменения вида ацетиленовых фрагментов на атомные и электронные характеристики исследуемых кремнийорганических полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ДЕТАЛИ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА

Рентгеновские эмиссионные спектры $SiK_{\beta 1}$ (электронный переход $3p \rightarrow 1s$) полимеров P1 и P2 получены на рентгеновском спектрографе ДРС-2М с кварцевым кристаллом-анализатором (10 $\bar{1}0$), изогнутым по радиусу 500 мм. Рентгеновское излучение генерировалось рентгеновской трубкой БХВ-9Pd при напряжении 22 кВ и анодном токе 80 мА. Разрешающая сила спектрографа определена по спектру $CoK_{\alpha 1,2}$ и соответствовала аппаратурному уширению в области исследуемых линий около 0.15 эВ. Энергетические положения компонентов спектров $SiK_{\beta 1}$ определяли относительно линий стандартов $CaK_{\alpha 1,2}$ и $CrK_{\alpha 1,2}$ во втором и в третьем порядках отражения соответственно.

Квантово-химические расчеты атомной структуры и электронного строения полимеров P1 и P2 проводили методом теории функционала плотности в приближении Кона–Шема с использованием программного комплекса Gaussian-03 [5]. Для оптимизации геометрии полимеров и расчета состава и энергий молекулярных орбиталей (МО) применяли гибридный функционал B3LYP с корреляционной частью в форме Ли–Янга–Парра [6] и обменной частью Бекке [7]. Для всех атомов исследуемых полимеров использовали стандартный расширенный валентно-расщепленный базис Попла 6-311G** [8, 9]. Такой выбор схемы расчетов был успешно применен ранее для оптимизации молекулярной структуры и определения электронного строения широкого ряда кремний-

органических соединений и продемонстрировал свою эффективность и высокую точность [10–13]. Начальные координаты атомов, необходимые для расчетов были взяты из Кембриджской кристаллографической базы данных (CSD) [14]. Определение структурных характеристик, построение и визуализация МО, расчет парциальных вкладов атомных орбиталей (АО) в МО соединений выполняли в программе Chemcraft 1.8 [15]. Методика расчета парциальных плотностей электронных состояний (РППЭС) и интенсивности компонент теоретического рентгеновского эмиссионного спектра $\text{SiK}_{\beta 1}$ приведены в работе [16]. Анализ натуральных связевых орбиталей (НСО, Natural Bond Orbital-NBO) проведен с использованием программы NBO версии 3.1, входящей в программный пакет Gaussian-03.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оптимизированные структуры полимеров $[-\text{Ph}_2\text{Si}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-]_n$ и $[-\text{Ph}_2\text{Si}-(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})_2-]_m$ в газовой фазе с различными значениями n и m получены на основе квантово-химических расчетов с использованием гибридного функционала B3LYP и базиса 6-311G** для всех атомов полимера. Так как точные экспериментальные значения количества мономерных звеньев в полимере (степень полимеризации) n и m были неизвестны, расчеты проводили при значениях n и m от 1 до 6, где верхняя граница определена вычислительными возможностями компьютера. В качестве начальных координат атомов для моделирования структуры $P1$ и $P2$ были использованы рентгеноструктурные данные для соответствующих мономеров [17, 18] с последующим наращиванием количества звеньев.

Обнаружено, что полученные в результате расчетов геометрические параметры (расстояния и углы между связями) полимеров $P1$ и $P2$ с $1 \leq n(m) \leq 6$ мало меняются в зависимости от длины цепи полимера. Так, длины связей $\text{Si}-\text{C}^{Ph}$, $\text{Si}-\text{C}^{Et}$, $\text{Si}-\text{C}^{Ett}$ варьируются в пределах $0.001 \text{ \AA}$, тогда как углы $\text{C}^{Ph}-\text{Si}-\text{C}^{Ph}$, $\text{C}^{Ph}-\text{Si}-\text{C}^{Et}$ и $\text{C}^{Et}-\text{Si}-\text{C}^{Et}$ в $P1$ и соответствующие углы в $P2$ меняются в пределах 0.1° при всех значениях n и m .

В качестве примера на рис. 1 показана структура $P1$ и $P2$ при $n = m = 4$ после оптимизации, в табл. 1 приведены длины связей и углы между ними для этих соединений в сопоставлении с рентгеноструктурными данными соответствующих мономеров. Из данных табл. 1 видно хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными [17, 18] значениями длин связей $\text{Si}-\text{C}$ и углов между ними. Можно отметить, что

расстояния $\text{Si}-\text{C}$ для связей атомов кремния с ацетиленовыми группами в полимерах немного короче (на $\sim 0.04 \text{ \AA}$) по сравнению с длинами связи $\text{Si}-\text{C}$ фенильных групп и эта тенденция не зависит от количества звеньев $n(m)$.

Расчет электронного строения полимеров $P1$ и $P2$ проводили методом теории функционала плотности по той же схеме, что и оптимизацию молекул. На рис. 2 представлены диаграммы молекулярных уровней, рентгеновские эмиссионные спектры $\text{SiK}_{\beta 1}$ для полимеров и рассчитанные РППЭС в валентной зоне всех атомов $P1$ и $P2$ в интервале энергий от -24 до -2 эВ. Совмещение $\text{SiK}_{\beta 1}$ -спектра с соответствующими РППЭС выполнено с учетом минимального отклонения энергетического положения максимумов компонент спектра от максимумов РППЭС. Как видно из рис. 2, при таком совмещении энергетических шкал, положения всех компонентов спектра $\text{SiK}_{\beta 1}$ находятся в хорошем соответствии с уровнями энергетической диаграммы соединения. Такое совмещение расчетных и экспериментальных данных в единой шкале энергий позволяет сопоставить максимумы спектра $\text{SiK}_{\beta 1}$ с соответствующими потенциалами ионизации уровней МО соединения.

Основные максимумы и особенности спектров $\text{SiK}_{\beta 1}$ на рис. 2 обозначены от A до G и расположены в области энергий валентной полосы от -7 до -24 эВ. В образовании химических связей атома Si с атомами углерода фенильных, моно- и диэтильных фрагментов участвуют $3s$ -, p -, d -АО Si и $2s$ -, p -АО C. Анализ особенностей РППЭС атомов Si и углерода фенильных, этильных или диэтильных функциональных групп позволяет условно выделить два энергетических интервала валентных полос полимеров $P1$ и $P2$. В интервале от -7 до -13 (компоненты $A-D$) соответствующие МО преимущественно сформированы комбинацией АО p -симметрии атома Si и его углеродного окружения. Основной максимум B рентгеновских эмиссионных спектров $\text{SiK}_{\beta 1}$ $P1$ и $P2$ (~ 9.4 эВ) соответствует σ -связи $\text{Si}-\text{C}$ (Ph), тогда как максимум C (~ 11.2 эВ) отражает σ -связи $\text{Si}-\text{C}$ (Et или Ett). Можно отметить, что интенсивности основных максимумов B и C рентгеновского спектра $\text{SiK}_{\beta 1}$ $P2$ уменьшаются по сравнению с соответствующими значениями для $P1$. Сопоставление интенсивностей проводили с условием нормирования интегральных интенсивностей спектров $\text{SiK}_{\beta 1}$. Такое изменение обусловлено относительным уменьшением (более чем в 1.5 раза) вклада Si p -электронной плотности в МО, соответствующей σ -связи $\text{Si}-\text{Ett}$ в полимере $P2$, по сравнению

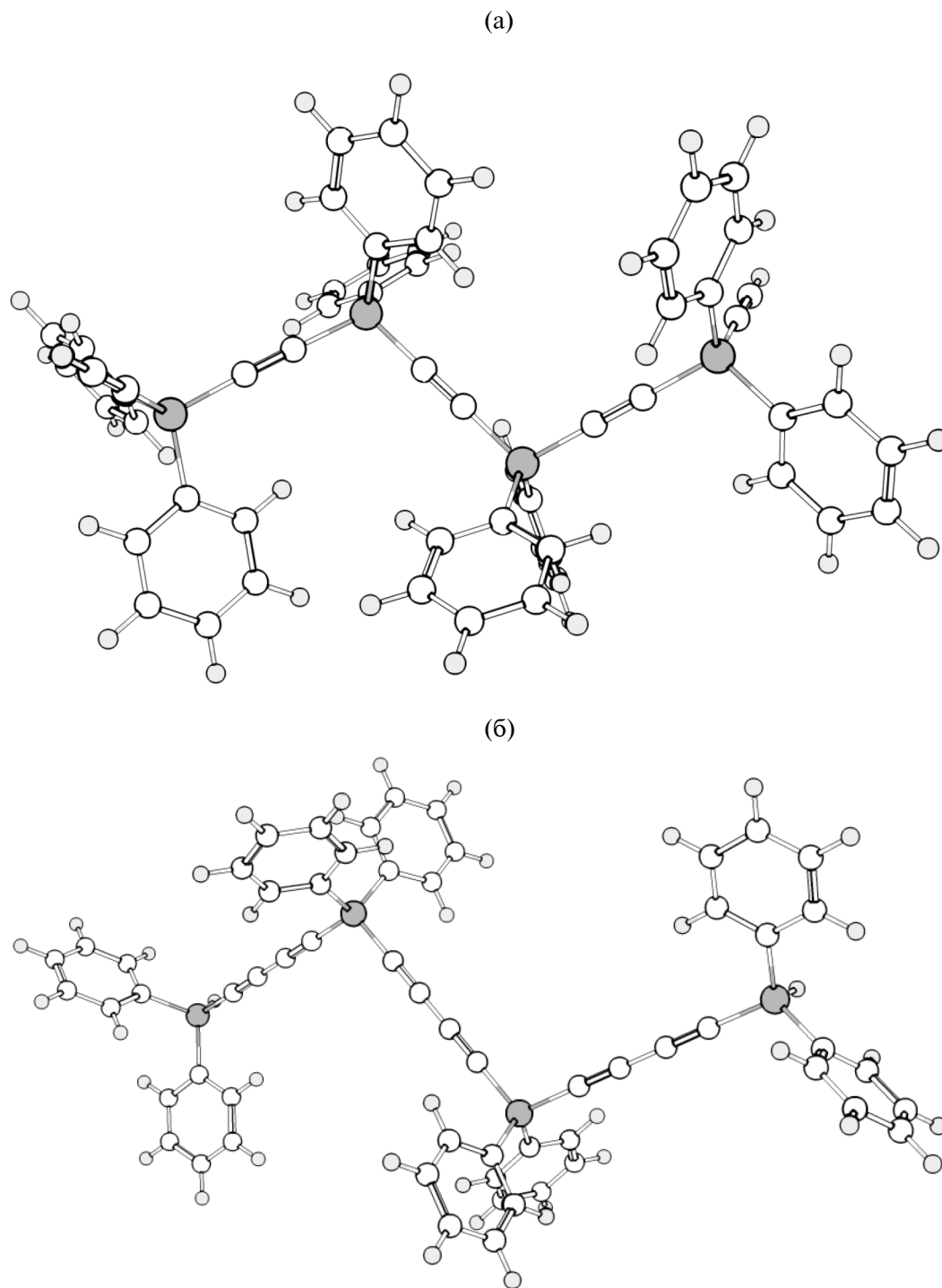


Рис. 1. Оптимизированная структура полимеров *P1* (а) и *P2* (б) с $n = m = 4$; белым обозначены атомы С, светло-серым – Н, темно-серым – Si.

с таким вкладом для σ -связи Si–Et в полимере *P1* (рис. 2).

В энергетическом интервале от -13 до -24 эВ расположены МО, которые в основном определяются σ -связями между атомами Si и С моно-, диэтильных и фенильных групп с преобладаю-

щим участием АО s -симметрии. Следует отметить существенное различие в РППЭС в интервале энергий от -13 до -17 эВ, соответствующих максимумам E и H рентгеновских эмиссионных спектров $\text{SiK}_{\beta 1}$. Как видно на рис. 2 (панели 3 и 4) эти различия определяются не связями с фенильными

Таблица 1. Структурные параметры полимеров *P1* и *P2* при $n = m = 4$: теоретические, полученные с помощью теории B3LYP/6-311G**, и экспериментальные — результат рентгеноструктурных экспериментов для родственных соединений [17, 18]

Полимер	Связь	Длина связи d , Å		Угол	Угол, град	
		Теория	Эксперимент		Теория	Эксперимент
<i>P1</i>	Si–C ^{Et1}	1.840	1.832	C ^{Ph1} –Si–C ^{Ph2}	111.81	113.0
	Si–C ^{Et2}	1.841	—	C ^{Et1} –Si–C ^{Ph1}	109.81	109.4
	Si–C ^{Ph1}	1.880	1.863	C ^{Ph2} –Si–C ^{Et2}	108.40	108.20
	Si–C ^{Ph2}	1.882	1.858	C ^{Et1} –Si–C ^{Et2}	107.20	—
	C ^{Et1} –C ^{Et2}	1.218	—	—	—	—
<i>P2</i>	Si–C ^{Et1}	1.836	1.836	C ^{Ph1} –Si–C ^{Ph2}	111.68	112.15
	Si–C ^{Et2}	1.837	—	C ^{Et1} –Si–C ^{Ph1}	108.75	107.91
	Si–C ^{Ph1}	1.880	1.862	C ^{Ph2} –Si–C ^{Et2}	108.76	106.70
	Si–C ^{Ph2}	1.880	1.871	C ^{Et1} –Si–C ^{Et2}	106.80	—
	C ^{Et1} –C ^{Et2}	1.219	1.195	—	—	—

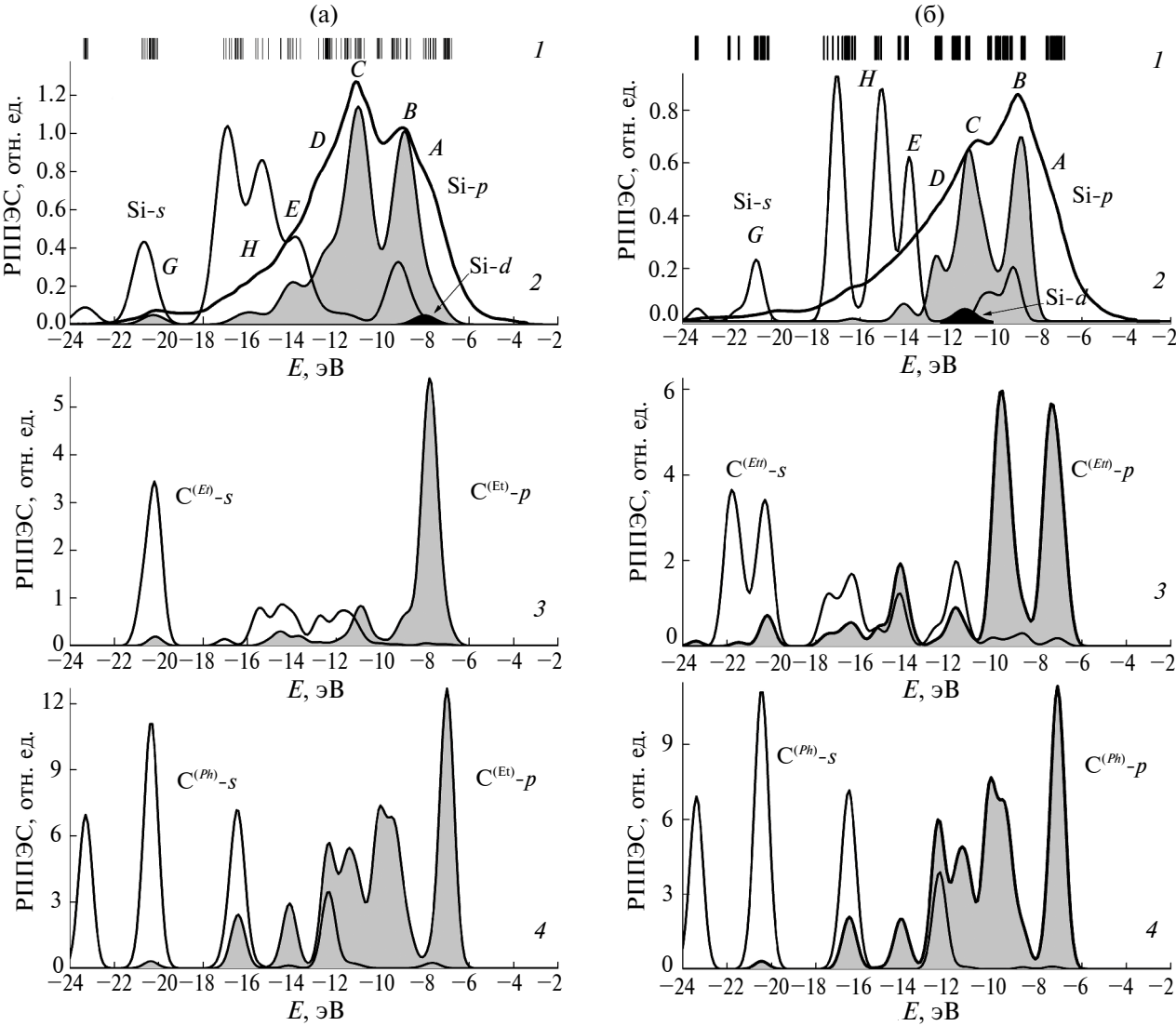


Рис. 2. Энергетическая диаграмма (1), рентгеновский эмиссионный спектр SiK_{β1} (2) и РППЭС *p*-, *s*-, *d*-АО Si (3) и *p*-, *s*-АО C (4) для *P1* (а) и *P2* (б). Все кривые РППЭС построены при параметре полуширины весовой функции Лоренца $\gamma = 0.5$ эВ.

группами, РППЭС которых сохраняют свой вид, а с существенно разным электронным строением этилильных групп в *P1* и диэтилильных — в *P2*.

Малоинтенсивный максимум *G* в обоих рентгеновских эмиссионных спектрах $\text{SiK}_{\beta 1}$ *P1* и *P2* обусловлен слабым перекрытием *p*-АО Si с *s*-АО углерода фенильных, моно- и диэтилильных фрагментов, на что указывают малые вклады АО Si в соответствующие МО исследованных полимеров.

Кроме того, можно отметить очень малый вклад АО *d*Si, которые, как следует из расчетов, должны проявляться в интервале -7 до -13 эВ валентных полос *P1* и *P2*.

Количественные характеристики параметров химического связывания атомов в полимерах *P1* и *P2* получены на основе анализа НСО [19–21]. Он позволяет определить характер внутримолекулярных связей, направления переноса заряда и сопряжения между связями в молекулярной системе. В приближении НСО химическая связь между атомами *A1* и *A2* определяется взаимодействиями между их гибридными орбиталями h_{A1} и h_{A2} , линейные комбинации которых образуют связывающую σ_{A1A2} и разрыхляющую σ^*_{A1A2} НСО в виде:

$$\sigma_{A1A2} = C_{A1}h_{A1} + C_{A2}h_{A2}; \sigma^*_{A1A2} = C_{A2}h_{A1} - C_{A1}h_{A2}, \quad (1)$$

где C_{A1} и C_{A2} — поляризационные коэффициенты. Значения коэффициентов при гибридных орбиталях натуральной связывающей орбитали в молекуле определяют направление смещения электронной плотности вдоль линии связи.

В табл. 2 приведены значения заселенностей, натуральных зарядов и электронные конфигурации

гии гибридных НСО для *P1* и *P2* при $n = m = 4$. В табл. 2 указаны только связывающие НСО для связей $\text{Si}-\text{C}^{Ph1}$, $\text{Si}-\text{C}^{Ph2}$, $\text{Si}-\text{C}^{Et1}$, $\text{Si}-\text{C}^{Et2}$ в *P1* и $\text{Si}-\text{C}^{Ph1}$, $\text{Si}-\text{C}^{Ph2}$, $\text{Si}-\text{C}^{Et1}$, $\text{Si}-\text{C}^{Et2}$ в *P2*, которые представляют собой близкие по своим параметрам гибридные орбитали, где поляризационные коэффициенты C_{A1} и C_{A2} составляют около 29.7, 28.3% для Si и 70.3, 71.7% для C соответственно. Значения поляризационных коэффициентов НСО указывают на локализацию электронной плотности преимущественно на атомах углерода. Отличием НСО для связей между атомами Si и атомами C фенильных и этилильных (диэтилильных) групп является существенно разные электронные конфигурации для атомов углерода, входящих в эти различные фрагменты. Так, для атомов C этилильных (диэтилильных) фрагментов они близки к линейной σ -связи $sp^{1.03}$ (*P1*) и $sp^{0.95}$ (*P2*) типа, тогда как для атомов C фенильных фрагментов конфигурация является $sp^{2.42}$, промежуточной между sp^2 и sp^3 , в соответствии с молекулярной геометрией. Можно отметить, что натуральные заряды на атомах Si в обоих полимерах практически одинаковы: $+1.58e$, $+1.59e$ (e — заряд электрона), тогда как натуральный заряд на атомах углерода в диэтилильной группе *P2* составляет $-0.36e$ (C^{Et}) значительно меньше по сравнению с зарядом $-0.42e$ (C^{Et}) на атомах углерода этилильной группы *P1* (табл. 2).

Анализ матрицы Фока по теории возмущений второго порядка был использован для оценки донорно-акцепторных взаимодействий в *P1* и *P2* с $n = 4$ (табл. 3). В этом приближении для каждого донора (*i*) и акцептора (*j*) энергия стабилизации $E^{(2)}$, связанная с делокализацией электронов между донором и акцептором, оценивается как:

Таблица 2. Заселенности, заряды и электронные конфигурации НСО в *P1* и *P2* при $n = 4$

Связь	Заряд (Si; C), e^-	Конфигурации НСО
<i>P1</i>		
$\text{Si}-\text{C}^{Ph1}$	$+1.59; -0.46$	$(29.6\%)0.54(sp^{2.79}d^{0.03})_{\text{Si}} + (70.4\%)0.84(sp^{2.40})_{\text{C}}$
$\text{Si}-\text{C}^{Ph2}$	$+1.59; -0.46$	$(29.7\%)0.54(sp^{2.78}d^{0.03})_{\text{Si}} + (70.3\%)0.84(sp^{2.42})_{\text{C}}$
$\text{Si}-\text{C}^{Et1}$	$+1.59; -0.41$	$(28.3\%)0.53(sp^{3.18}d^{0.04})_{\text{Si}} + (71.7\%)0.85(sp^{1.03})_{\text{C}}$
$\text{Si}-\text{C}^{Et2}$	$+1.59; -0.42$	$(28.3\%)0.53(sp^{3.16}d^{0.04})_{\text{Si}} + (71.7\%)0.85(sp^{1.03})_{\text{C}}$
<i>P2</i>		
$\text{Si}-\text{C}^{Ph1}$	$+1.58; -0.46$	$(29.8\%)0.55(sp^{2.75}d^{0.03})_{\text{Si}} + (70.2\%)0.84(sp^{2.42})_{\text{C}}$
$\text{Si}-\text{C}^{Ph2}$	$+1.58; -0.46$	$(29.7\%)0.55(sp^{2.77}d^{0.03})_{\text{Si}} + (70.3\%)0.84(sp^{2.42})_{\text{C}}$
$\text{Si}-\text{C}^{Et1}$	$+1.58; -0.36$	$(28.3\%)0.53(sp^{3.21}d^{0.03})_{\text{Si}} + (71.7\%)0.85(sp^{0.95})_{\text{C}}$
$\text{Si}-\text{C}^{Et2}$	$+1.58; -0.36$	$(28.3\%)0.53(sp^{3.20}d^{0.03})_{\text{Si}} + (71.7\%)0.85(sp^{0.95})_{\text{C}}$

Таблица 3. Значимые донорно-акцепторные взаимодействия π – π^* в $P1$ и $P2$ при $n = 4$ из анализа матрицы Фока в рамках теории возмущений второго порядка (в базисе НСО): BD — двухцентровая связывающая орбиталь донора; BD^* — двухцентровая разрыхляющая орбиталь акцептора

Донор НСО	Акцептор НСО	$E^{(2)}$, ккал/моль	$\varepsilon_j - \varepsilon_i$, ккал/моль	$F_{i,j}$, ккал/моль
<i>P1</i>				
$BD (C^{Et1}-Si)$	$BD^* (C^{Et}\equiv C^{Et})$	10.71	966.37	72.16
$BD (C^{Et2}-Si)$	$BD^* (C^{Et}\equiv C^{Et})$	10.22	966.37	70.91
$BD (C^{Ph1}-Si)$	$BD^* (C^{Ph}-C^{Ph})$	4.63	683.99	40.16
$BD (C^{Ph2}-Si)$	$BD^* (C^{Ph}-C^{Ph})$	4.58	683.99	40.16
<i>P2</i>				
$BD (C^{Et1}-Si)$	$BD^* (C^{Et}\equiv C^{Et})$	8.80	765.56	58.36
$BD (C^{Et2}-Si)$	$BD^* (C^{Et}\equiv C^{Et})$	8.82	765.56	58.36
$BD (C^{Ph1}-Si)$	$BD^* (C^{Ph}-C^{Ph})$	4.61	683.99	40.16
$BD (C^{Ph2}-Si)$	$BD^* (C^{Ph}-C^{Ph})$	4.41	683.99	38.91

$$E^{(2)} = q_i \frac{(F_{i,j})^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_i}, \quad (2)$$

где q_i — заселенность орбитали; ε_i и ε_j — орбитальные энергии (диагональные элементы матрицы), а $F_{i,j}$ представляет собой недиагональные матричные элементы матрицы Фока. Чем выше значение энергии гиперсопряженных взаимодействий $E^{(2)}$, тем выше перенос электронов от донора к акцептору электронов и тем больше степень сопряжения всей системы. Таким образом, делокализация электронной плотности между НСО приводит к стабилизирующему донорно-акцепторному взаимодействию. В табл. 3 показаны наиболее высокие значения $E^{(2)}$, максимальные из которых от 8.80 до 10.71 ккал/моль составляют π – π^* связи $C^{Et}\equiv C^{Et}$ и $C^{Et}\equiv C^{Et}$, указывая на высокую сопряженность этих фрагментов со связями $C^{Et}-Si$ и $C^{Et}-Si$. Можно отметить, что значения этих энергий $E^{(2)}$ заметно уменьшаются при изменении этинильного фрагмента в $P1$ на диэтинильный в $P2$. Энергии гиперсопряженных взаимодействий $E^{(2)}$ для связей $C^{Ph}-C^{Ph}$ и $C^{Ph}-Si$ почти в два раза меньше (4.41–4.63 ккал/моль) и практически не зависят от вида полимера.

В заключение отметим, что совокупность приведенных рентгеноспектральных и расчетных данных позволяет детально описать особенности электронного строения и химической связи в полимерных кремнийорганических соединениях с фенильными и этинильными, диэтинильными функциональными группами. Полученные результаты электронного

строения $P1$ находятся в близком соответствии с результатами рентгеноспектрального и квантово-химического исследования и сделанными выводами о химических взаимодействиях для $[Ph_2Si(C\equiv CH)_2]$ [22].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г. № FENW-2023-0014).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Silicon-based, polymer science. // Advances in Chemistry. V. 224. / Ed. Zeigler J.M., Fearon F.W.G. Washington: American Chemical Society, 1989. <https://www.doi.org/10.1021/ba-1990-0224>
2. Yarosh O.G., Voronkov M.G., Brodskaya E.I. // Russ. Chem. Rev. 1995. V. 64. P. 839. <https://www.doi.org/10.1070/RC1995v064n09ABEH000180>
3. Budy S.M., Son D.Y. // J. Inorg. Org. Polymers Mater. 2018. V. 28. P. 1673. <https://doi.org/10.1007/s10904-018-0854-3>
4. Yang Z., Song Y., Zhang C., He J., Li X., Wang X., Wang N., Huang C., Li Y. Single atom dispersion of silicon as advanced versatile electrode material. Preprint. 2020. <https://www.doi.org/10.21203/rs.3.rs-36360/v1>

5. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr., T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., et al // Gaussian 03, Revision A.1. Gaussian Inc., Pittsburgh PA. USA. 2003.
6. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
7. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
8. McLean A.D., Chandler G.S. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 5639.
<https://doi.org/10.1063/1.438980>
9. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 650.
<https://doi.org/10.1063/1.438955>
10. Даниленко Т.Н., Власенко В.Г., Татевосян М.М. // Изв. РАН.: Сер. физ. 2015. Т. 79. С. 1576.
<https://doi.org/10.3103/S1062873815110064>
11. Татевосян М.М., Даниленко Т.Н., Власенко В.Г. // Журн. общ. хим. 2016. Т. 86. С. 1438.
<https://doi.org/10.1134/S107036321609005X>
12. Даниленко Т.Н., Татевосян М.М., Власенко В.Г. // Журн. общ. хим. 2018. Т. 88. С. 730.
<https://doi.org/10.1134/S1070363218080017>
13. Даниленко Т.Н., Татевосян М.М., Власенко В.Г. // Жур. структ. хим. 2020. Т. 61. С. 1063.
<https://doi.org/10.1134/S002247662007001X>
14. Allen F.H., Bellard S., Brice M.D., Cartwright B.A., Doubleday A., Higgs H., Hummelink T., Hummelink-Peters B.G., Kennard O., Motherwell W.D.S., Rodgers J.R., Watson D.G. // Acta Cryst. B. 1979. V. 35. P. 2331.
<https://doi.org/10.1107/S0567740879009249>
15. Chemcraft — graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 648. (2023).
<http://www.chemcraftprog.com>
16. Даниленко Т.Н., Власенко В.Г., Татевосян М.М. // ФТТ. 2013. Т. 55. С. 2455.
17. Horstmann J., Niemann M., Berthold K., Mix A., Neumann B., Stammler H.-G., Mitzel N.W. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 1898.
<https://www.doi.org/10.1039/c6dt04608h>
18. Bokii N.G., Struchkov Yu.T., Luneva L.K., Sladkov A.M. // Russ. Chem. Bull. 197. V. 24. P. 270.
<https://doi.org/10.1007/BF00925768>
19. Reed A.E., Weinhold F. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 4066.
<https://doi.org/10.1063/1.445134>
20. Reed A.E., Weinhold F. // J. Chem. Phys., 1985. V. 83. P. 1736.
<https://doi.org/10.1063/1.449360>
21. Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. // Chem. Rev. 1988. V. 88, P. 899.
<https://doi.org/10.1021/cr00088a005>
22. Даниленко Т.Н., Татевосян М.М., Власенко В.Г. // Жур. общ. хим. 2019. Т. 89. № 11. С. 1706.
<https://doi.org/10.1134/S0044460X19110106>

Organosilicon Polymeric Acetylene Derivatives: X-Ray Spectral Study and Quantum-Chemical Calculations

M. M. Tatevosyan¹, V. G. Vlasenko^{1, *}, A. A. Shirayeva¹, T. N. Zhukova²

¹Southern Federal University, Research Institute of Physics, Rostov-on-Don, 344090 Russia

²Don State Technical University, Rostov-on-Don, 344002 Russia

*e-mail: v_vlasenko@rambler.ru

The atomic and electronic structure of two organosilicon polymers $[-Ph_2Si-(C\equiv C)_2-]_n$ (P1) and $[-Ph_2Si-(C\equiv C-C\equiv C)_2-]_m$ (P2) (where *Ph* — is phenyl group) of acetylene and diacetylene types by methods of density functional theory and X-ray emission spectroscopy. The interpretation of X-ray emission SiK_{β1}-spectra of these polymers was carried out based on an analysis of the distribution of partial electronic states obtained from quantum chemical calculations. Quantitative characteristics of the parameters of the chemical interaction of atoms, such as populations, natural charges, and electronic configurations in the studied polymers, were obtained based on the analysis of hybrid natural bond orbitals. The obtained values of the natural bond orbitals polarization coefficients indicate that the electron density is localized predominantly on carbon atoms. The electronic configurations for carbon atoms in different fragments differ significantly. For C atoms of ethynyl (diethynyl) fragments, they are close to linear σ-bond with $sp^{1.03}$ (P1) and $sp^{0.95}$ (P2) configurations, while for C atoms of phenyl fragments it is $sp^{2.42}$, intermediate between sp^2 and sp^3 configurations. The natural charges on Si in both polymers are almost the same: +1.58e, +1.59e, while the natural charges on the carbon atoms of the diethynyl group decrease in comparison with the charge on the carbon atom of the ethynyl group from −0.42e to −0.36e.

Keywords: organosilicon polymers, acetylene, diacetylene, X-ray emission spectroscopy, density functional theory, atomic structure, electronic structure, natural bond orbitals, hyperconjugation.

УДК 542.941.7

КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА БОРОГИДРИДА НАТРИЯ В СРАВНЕНИИ С АММИНБОРАНОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2024 г. Н. Я. Дьянкова^а, Н. В. Лапин^а, В. В. Гринько^{а, *}, В. С. Бежок^а, А. Ф. Вяткин^а

^аИнститут проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*e-mail: grinko@iptm.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024 г.

После доработки 20.03.2024 г.

Принята к публикации 20.03.2024 г.

Исследована кинетика каталитического гидролиза борогидрида натрия с кобальтовыми катализаторами $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$, Co/ZnO , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{цеолит}$, $\text{Co}/\text{цеолит}$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 , $\text{Co}-\text{В}$ и проведено сравнение кинетических характеристик процесса с такими же характеристиками при каталитическом гидролизе амминборана. Концентрации борогидрида натрия и NaOH в водном растворе во всех случаях составляли 0.064 и 0.06 М соответственно. Определены в каждом случае кажущаяся энергия активации и скорость выделения водорода в процессе гидролиза борогидрида натрия в области температур 35–80°C. Обработку кинетических данных проводили с использованием моделей реакции нулевого, первого порядка и Ленгмюра–Хиншельвуда. Величины кажущейся энергии активации в процессе гидролиза борогидрида натрия находятся в интервале от 37.0 для Co_3O_4 до 72.6 кДж/моль для $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$. Эти величины превышают аналогичные значения при гидролизе амминборана, которые находятся в интервале 26.0–47.4 кДж/моль. Наблюдается более высокая скорость выделения водорода при гидролизе борогидрида натрия в сравнении с амминбораном при использовании этих катализаторов, за исключением катализаторов $\text{Co}-\text{В}$ и Co/ZnO . Максимальная скорость выделения водорода наблюдается при использовании катализаторов $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}-\text{В}$ и составляет 3510 и 3140 мл H_2 (г-кат)⁻¹ мин⁻¹ соответственно.

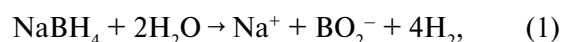
Ключевые слова: гидролиз, борогидрид натрия, амминборан, кобальтовые катализаторы, оксид цинка, цеолит, кажущаяся энергия активации реакции, порядок реакции, модель Ленгмюра–Хиншельвуда, скорость выделения водорода.

DOI: 10.31857/S1028096024080134, **EDN:** EKYXEB

ВВЕДЕНИЕ

Среди источников, не основанных на ископаемом топливе, водород рассматривают как топливо будущего благодаря экологически чистой и возобновляемой в природе энергии [1]. Для широкого использования энергии, вырабатываемой водородом, ключевым моментом является решение проблем с его хранением и транспортировкой [1, 2]. Среди многих химических материалов, обеспечивающих устойчивые системы хранения водорода, выделяются гидриды металлов и бора, перспективны борогидрид натрия (NaBH_4) и амминборан (NH_3BH_3).

Гидролиз борогидридов перспективен для получения газообразного водорода и имеет ряд преимуществ: образуется водород высокой чистоты и экологически безопасный продукт реакции; используемые водные растворы не воспламеняются; водород можно генерировать даже при низких температурах, а добавление катализатора позволяет ускорить его выработку [1–3]. Уравнения реакции гидролиза борогидридов следующие:



Прогресс в получении водорода путем гидролиза борогидрида натрия в значительной степени зависит от разработки эффективных катализаторов. Катализаторы на основе благородных металлов, таких как Pt, Pd, Ru и Rh, проявляют превосходную каталитическую активность в отношении гидролиза NaBH_4 с высокими скоростями образования водорода [4, 5]. Катализаторы на основе переходных металлов создают отличную альтернативу благородным металлам при гидролизе NaBH_4 и NH_3BH_3 [6–8]. Катализаторы на основе кобальта проявляют лучшую каталитическую активность и широко используются для получения водорода путем гидролиза борогидридов [9–35].

Однако гидролиз NaBH_4 для получения водорода — сложный процесс, на который влияют такие факторы, как производительность катализатора, концентрации борогидрида натрия и стабилизатора, температура реакции, сложная кинетика и потребность в избыточной воде. Все это ограничивает возможности борогидрида натрия хранить водород. Несмотря на многочисленные работы [16, 19, 26, 30, 34], кинетика реакции гидролиза NaBH_4 до конца не изучена. Лучшее понимание кинетики реакции гидролиза и разработка надежной кинетической модели имеют большое значение при изучении системы получения водорода на основе борогидрида натрия.

Как правило, в многочисленных работах и обзорах [6–33] рассматривают катализаторы отдельно для гидролиза NaBH_4 и NH_3BH_3 , и только в ряде работ [9, 18, 21, 22, 34–36] сравнивают поведение и кинетические характеристики реакции гидролиза борогидрида натрия и амминборана с использованием одних и тех же катализаторов.

Показано [9], что между NaBH_4 и NH_3BH_3 есть много общего в их характеристиках и применении. Тем не менее борогидрид натрия и амминборан в качестве материалов для хранения водорода не конкурируют. Борогидрид натрия предназначен больше для портативных технологий, в то время как амминборан — для применения в автомобилях.

Были изучены [2, 6, 18] каталитические свойства Co_3O_4 при гидролизе NaBH_4 и NH_3BH_3 . Оксид кобальта восстанавливается до ферромагнитной каталитически активной фазы Co_2V под действием реакционной среды гидролиза NaBH_4 . Восстановление Co_3O_4 в NH_3BH_3 протекает медленнее, чем в NaBH_4 . Добавление к раствору NH_3BH_3 даже небольшого количества NaBH_4 значительно увеличивает скорость реакции.

В исследовании [34] кинетические модели Ленгмюра–Хиншелвуда и Михаэлиса–Мен-

тена применяют для описания кинетического поведения катализатора Co–V при гидролизе NaBH_4 и NH_3BH_3 . Обнаружено, что при одинаковых условиях реакции взаимодействие NaBH_4 с катализатором Co–V более эффективно, чем взаимодействие NH_3BH_3 с Co–V. Значения кажущейся энергии активации (E_a) гидролиза NaBH_4 и NH_3BH_3 на катализаторах Co–V составляют 45.38 и 57.37 кДж/моль соответственно.

Для гидролиза NH_3BH_3 и NaBH_4 применены [21] катализаторы на основе квантовых точек графена — наночастицы переходного металла, обладающие высокой диспергируемостью и активностью. Скорости выделения водорода для Rh, Ru, Pt могут достигать 656, 384 и 281 моль H_2 моль кат^{-1} мин^{-1} соответственно. Энергия активации 50.06 и 43.94 кДж/моль для NH_3BH_3 и NaBH_4 соответственно.

По сравнению с чистыми NaBH_4 или NH_3BH_3 гидролизные свойства их композитов значительно улучшаются [22, 35]. Добавка амминборана (AB) улучшает диспергируемость частиц борогидрида натрия (SB), делает композит более пористым, препятствует прилипанию образующегося метабората к поверхности борогидрида натрия и снижает pH композита во время гидролиза. При гидролитическом кинетическом моделировании композитов энергия активации комплексов составляет от 37.2 до 45.6 кДж/моль, что сопоставимо с каталитической системой с некоторыми драгоценными металлами и сплавами [35]. Результаты [35] кинетического моделирования системы $x\text{SB} - \text{AB}/y\text{AlCl}_3$ показывают, что энергия активации составляет 12.59–15.12 кДж/моль ($x = 4, 6, 8$; $y = 20$). При использовании [36] катализаторов Ni–V и Zr–Ni–V, синтезированных *in situ* в результате гидролиза смесей борогидрида натрия и амминборана, рассчитана их энергия активации 45.23 и 79.76 кДж/моль соответственно.

В [37] изучена кинетика реакции выделения водорода при гидролизе водных растворов амминборана с использованием кобальтовых катализаторов: металлического кобальта и оксида кобальта Co_3O_4 на подложках цеолита и оксида цинка, а также $\text{Co}(\text{OH})_2$ и смешанных катализаторов с активной частью боридов кобальта переменного состава (Co–B). Целью настоящей работы было изучение поведения этих катализаторов при гидролизе водных растворов борогидрида натрия и сравнение полученных данных о кинетике, энергии активации реакции, скорости выделения водорода с аналогичными данными об амминборане.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как и в случае амминборана, точное изучение кинетики гидролиза борогидрида натрия требует проведения экспериментов при постоянной температуре. Реакция гидролиза NaBH_4 протекает с выделением большого количества теплоты, поэтому во время экспериментов важно поддерживать постоянную температуру раствора за счет снижения скорости тепловыделения и усиления внешнего охлаждения. Для минимизации скорости тепловыделения использовали два метода: низкие концентрации NaBH_4 —0.245 мас. % (0.064 М), NaOH — 0.06 М и относительно небольшое количество катализатора (40–200 мг) для ограничения скорости реакции в измеряемом диапазоне.

Схема установки и приготовление оксидных катализаторов без носителя, в частности Co_3O_4 , описаны в [37]. В случае использования катализатора на носителе (ZnO и цеолит), как и при изучении каталитического гидролиза амминборана [37], его пропитывали нитратом кобальта в течение суток, затем прокачивали при температуре 400–550°C в течение 7 ч. Металлическую форму катализатора получали путем восстановления оксида кобальта в токе водорода при температуре 500°C в течение 3–4 ч.

У этих носителей различный размер частиц: если в случае ZnO он составляет до 100 нм, то в случае фракции цеолита — 0.315–0.515 мм. Количество активной части катализаторов определяли химическим методом, оно составляло от общей массы катализатора: Co на цеолите — 7.5%, Co на ZnO — 6.8%, Co_3O_4 на цеолите — 10%, Co_3O_4 на ZnO — 9%. Размер частиц порошка Co_3O_4 составлял: до 2.5 (19%), 2.5–7.5 (23%), 7.5–12 (29%), 12–25 мкм (29%).

При каталитическом гидролизе борогидрида натрия катализирующим свойством обладают промежуточные соединения, образующиеся во время гидролиза, в частности бориды переменного состава [2, 6, 18]. Синтез бориды кобальта — высокотемпературный процесс, он подробно описан в [6, 12, 18, 22]. В отличие от высокотемпературного процесса, как и в [37], была предпринята попытка смоделировать процесс образования боридов кобальта переменного состава непосредственно во время гидролиза борогидрида натрия, протекающего при низких температурах. В качестве источника кобальта использовали $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Синтез проводили при 80°C в кварцевом реакторе емкостью 250 мл.

В результате синтеза образуется смесь оксидов и боридов кобальта, которую промывали дистиллированной водой до отсутствия реакции на ионы

хлора и аммиак, отделяли осадок от раствора и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Полученную смесь оксидов и боридов кобальта переменного состава (Co-B) использовали в качестве катализатора в изучаемой реакции. Химический анализ полученного осадка показал содержание кобальта 85.7, бора 2.4, кислорода 11.3, азота 0.3 мас. %. В качестве катализатора гидроокиси кобальта брали промышленный реактивный Co(OH)_2 марки ОСЧ 8-2 (черного цвета).

Анализ экспериментальных данных проводили с использованием кинетических моделей химических реакций нулевого (3), первого порядка (4) и модели Ленгмюра–Хиншельвуда (5):

$$C = C_0 - kt, \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt, \quad (4)$$

$$\left(\frac{1}{K_{\text{адс}}}\right) \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + (C_0 - C) = kt, \quad (5)$$

где C — концентрация исходного вещества (борогидрид натрия) в момент времени t , C_0 — начальная концентрация исходного вещества, k — константа скорости реакции, $K_{\text{адс}}$ — константа адсорбционной изотермы Ленгмюра.

Последнюю модель можно рассматривать как комбинацию кинетических моделей нулевого и первого порядков с коэффициентом адсорбции $K_{\text{адс}}$, определяющим относительную значимость каждого члена (5), он варьируется в зависимости от температуры согласно:

$$K_{\text{адс}} = A \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT}\right), \quad (6)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, $\Delta H_{\text{адс}}$ — теплота адсорбции, R — универсальная газовая постоянная и T — абсолютная температура. Поскольку адсорбция по своей природе — экзотермический процесс, теплота адсорбции всегда отрицательна, и $K_{\text{адс}}$ уменьшается с ростом температуры. Как результат, при достаточно высоких температурах доминирует вклад первого члена левой части уравнения (5), и реакция становится реакцией первого порядка, при более низких температурах — нулевого порядка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерены зависимости выделения водорода от времени при каталитическом гидролизе борогидрида натрия для металлического кобальта и оксида кобальта Co_3O_4 в качестве катализаторов

на подложках цеолита и оксида цинка, а также $\text{Co}(\text{OH})_2$ и смешанных катализаторов с активной частью боридов кобальта переменного состава $\text{Co}-\text{B}$. На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые для некоторых катализаторов. Для оценки порядка реакции гидролиза полученные кинетические кривые выделения водорода для всех этих катализаторов были аппроксимированы линейной, степенной функциями и полиномом второй степени. Величины достоверности аппроксимации (R^2) для этих функций приведены в табл. 1.

Ход кинетических зависимостей, как правило [4, 7, 16, 19, 26, 30, 34], не соответствуют точно уравнениям нулевого и первого порядков. Наблюдается дробный порядок. Это доказывает и оценка порядка реакции методом Вант-Гоффа. В какой-то мере это подтверждает показатель степени в уравнении степенной функции (коэффициент) при аппроксимации кинетических кривых катализаторов (табл. 1). При более высоких температурах (80°C) коэффициент находится в пределах 1.3–0.96, при более низких — в интервале 0.6–0.7. Надо отметить, что в этом плане отличаются катализаторы $\text{Co}(\text{OH})_2$ и Co_3O_4 . В случае первого во всем диапазоне температур коэффициент близок к единице (0.96–0.99). В случае второго, кроме температуры 35°C , коэффициент 0.96–1.04. Поэтому можно предположить для этих катализаторов первый порядок реакции гидролиза борогидрида натрия.

Из табл. 1 видно, что лучшие результаты получены при аппроксимации полиномом. Кроме катализатора Co/ZnO . Для него в равной степени подходят линейная зависимость и полином. В какой-то мере для катализаторов на основе цеолита

тоже приемлема линейная зависимость кинетических кривых. По этому критерию для них можно предположить нулевой порядок реакции.

В предположении модели нулевого и первого порядков реакции по формулам (3), (4) были рассчитаны константы скорости реакции гидролиза борогидрида натрия для температур $35\text{--}80^\circ\text{C}$. К сожалению, из-за малой скорости выделения водорода для катализаторов на основе цеолита измерения проведены только для двух температур. Поэтому расчеты для них недостоверны, и приводятся оценочные значения. Для катализатора Co/ZnO на рис. 2 представлены кинетические зависимости реакции нулевого порядка.

По температурной зависимости констант скорости реакции по уравнению Аррениуса были вычислены значения кажущейся энергии активации (E_a) реакции гидролиза (табл. 2) в предположении нулевого и первого порядков реакции:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (7)$$

где k — константа скорости реакции, A — предэкспоненциальный множитель, E_a — кажущаяся энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — температура процесса. Из табл. 2 видно, что вычисленные значения энергии активации и величины достоверности аппроксимации (R^2) достаточно близки в случае Co_3O_4 и $\text{Co}(\text{OH})_2$, и выбор между нулевым и первым порядком реакции для них сделать затруднительно. Значительно расходятся данные для катализаторов на основе цеолита, но они носят оценочный характер.

Поэтому обработку экспериментальных данных проводили с использованием модели

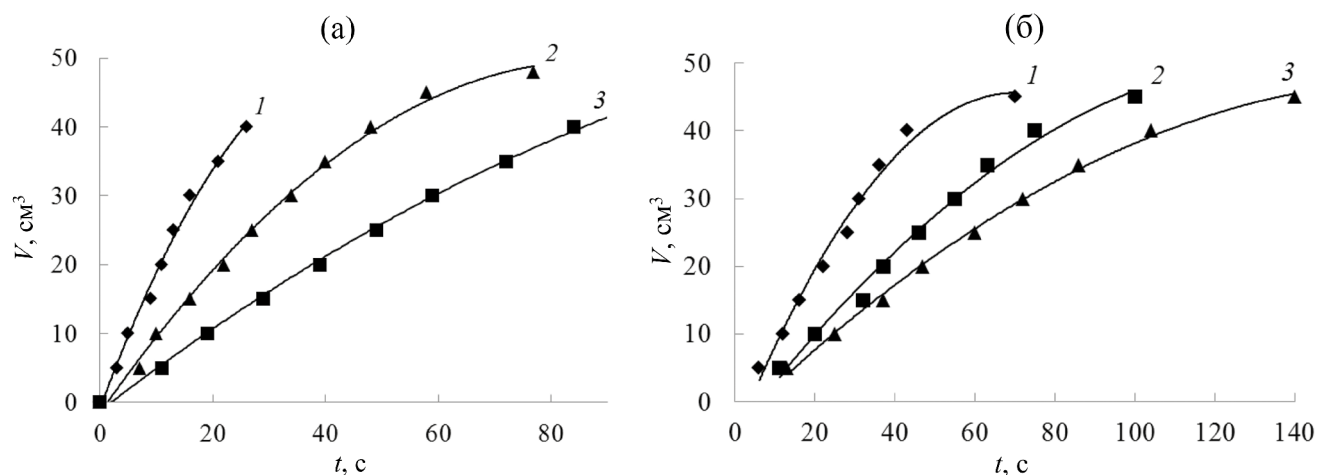


Рис. 1. Кинетика выделения водорода при гидролизе NaBH_4 с катализатором: а — $\text{Co}(\text{OH})_2$ при 65°C (1), 50°C (2), 35°C (3); б — Co_3O_4 при 80°C (1), 65°C (2), 50°C (3).

Таблица 1. Достоверность аппроксимации кинетических кривых линейной, степенной функциями и полиномом

Катализатор	$t, ^\circ\text{C}$	R^2		R^2	
		Прямая	Полином	Степенная функция	
Co/цеолит	80	0.9850	0.9936	$y = 0.0833x^{1.3128}$	0.9880
	65	0.9849	0.9990	$y = 0.0469x^{0.8761}$	0.9975
Co ₃ O ₄ /цеолит	80	0.9891	0.9972	$y = 0.2619x^{0.781}$	0.9928
	65	0.9949	0.9990	$y = 0.1148x^{0.7543}$	0.9989
Co/ZnO	80	0.9991	0.9992	$y = 0.1391x^{1.0846}$	0.9992
	65	0.9933	0.9995	$y = 0.3497x^{0.7928}$	0.9991
	50	0.9936	0.9994	$y = 0.276x^{0.7048}$	0.9993
Co ₃ O ₄ /ZnO	80	0.9728	0.9995	$y = 0.3554x^{0.8117}$	0.9906
	65	0.9851	0.9989	$y = 0.3607x^{0.6743}$	0.9999
	50	0.9376	0.9971	$y = 0.3485x^{0.6011}$	0.9944
Co–B	80	0.9380	0.9984	$y = 1.7201x^{1.115}$	0.9636
	65	0.9953	0.9988	$y = 1.1895x^{0.9073}$	0.9984
	50	0.9606	0.9987	$y = 1.1808x^{0.7271}$	0.9954
	35	0.9896	0.9984	$y = 0.1461x^{0.897}$	0.9968
Co(OH) ₂	80	0.9870	0.9981	$y = 1.9563x^{0.9834}$	0.9845
	65	0.9333	0.9966	$y = 1.7791x^{0.9649}$	0.9977
	50	0.9883	0.9981	$y = 0.8881x^{0.993}$	0.9795
	35	0.9971	0.9995	$y = 0.501x^{0.9971}$	0.9953
Co ₃ O ₄	80	0.8901	0.9876	$y = 0.9776x^{0.9646}$	0.9696
	65	0.9654	0.9907	$y = 0.4345x^{1.0425}$	0.9877
	50	0.9605	0.9975	$y = 0.4599x^{0.9613}$	0.9879
	35	0.9222	0.9994	$y = 0.6729x^{0.7341}$	0.9692

Таблица 2. Энергия активации E_a (кДж/моль) для кобальтовых катализаторов

Катализатор	Co ₃ O ₄	Co(OH) ₂	Co–B	Co ₃ O ₄ /ZnO	Co/ZnO	Co ₃ O ₄ /цеолит	Co/цеолит
Нулевой порядок	22.2	25.8	67.5	61.9	57.9	83.9**)	103.9**)
Первый порядок	24.0	20.2	74.5	81.3	68.4	108.3**)	118.5**)
Модель Лэнгмюра–Хиншельвуда	37.0	49.7	65.5	72.6	56.4	53.6	52.8

***) Оценочное значение.

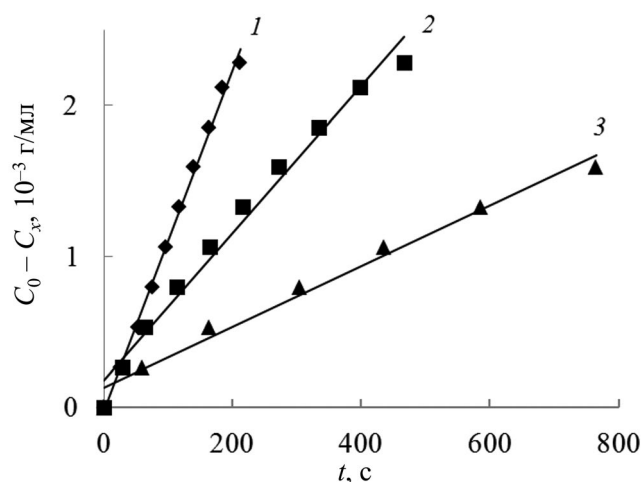


Рис. 2. Кинетические зависимости реакции нулевого порядка при гидролизе борогидрида натрия с катализатором Co/ZnO при температуре: 80 (1); 65 (2); 50°C (3).

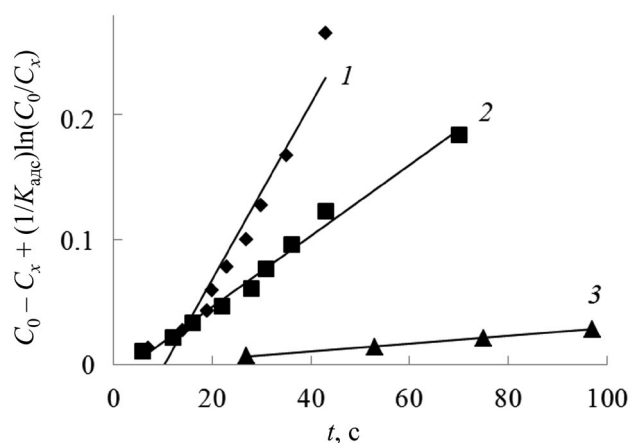


Рис. 3. Обработка данных гидролиза NaBH_4 с использованием модели Лэнгмюра–Хиншельвуда при температуре 80°C для катализаторов: Co–В (1); Co_3O_4 (2); Co/ZnO (3).

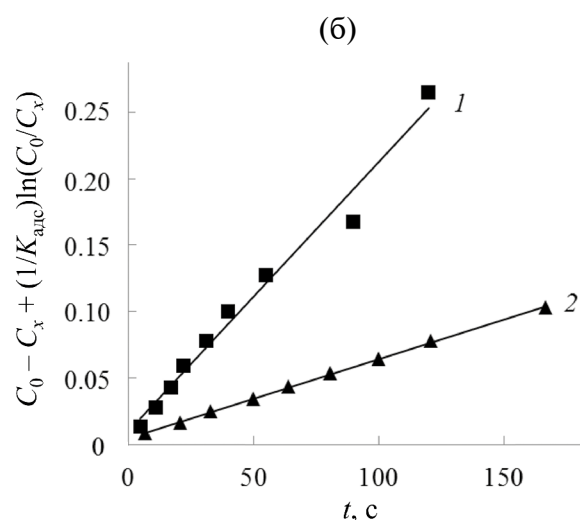
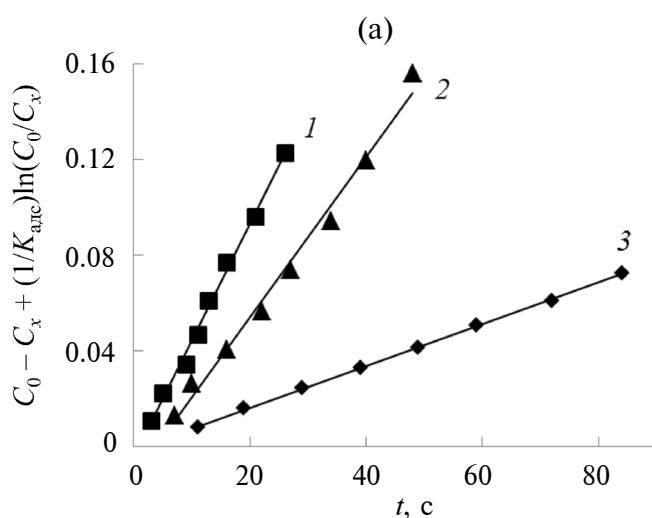


Рис. 4. Обработка данных гидролиза NaBH_4 с использованием модели Лэнгмюра–Хиншельвуда с катализатором: а — Co(OH)_2 при 65 (1), 50 (2), 35°C (3); б — Co–В при 65 (1), 50°C (2).

Лэнгмюра–Хиншельвуда (5), в том числе и для катализаторов Co/ZnO, Co(OH)_2 . Для обработки этим методом необходимо знание адсорбционной константы $K_{адс}$. Ее находили подбором в уравнении (5) с целью получения линейной зависимости левой части уравнения от времени. Основным критерием правильности подбора было нахождение максимального значения достоверности аппроксимации (R^2), т.е. ее минимальное отклонение от единицы. На рис. 3, 4 приведены результаты обработки экспериментальных данных гидролиза борогидрида натрия методом Лэнгмюра–Хиншельвуда для катализаторов Co–В, Co/ZnO, Co_3O_4 и Co(OH)_2 .

Во всех случаях имеет место требуемая линейная зависимость (5), особенно для катализатора Co(OH)_2 . Аналогичная картина наблюдается и для остальных катализаторов. Достоверность аппроксимации (R^2) во всех случаях находится в интервале 0.988–0.994. Надо отметить, что значения энергии активации, рассчитанные по модели Лэнгмюра–Хиншельвуда для катализаторов на подложке ZnO и Co–В (табл. 2), находятся в диапазоне между значениями, рассчитанными по моделям реакций нулевого и первого порядков. В случае Co/ZnO и Co–В они близки к значениям, рассчитанным в предположении реакции нулевого порядка, но заметно отличаются в слу-

Таблица 3. Кинетические характеристики реакции гидролиза борогидрида натрия и амминборана для кобальтовых катализаторов при 80°C

Катализатор	Скорость выделения, мл H_2 (г-кат) $^{-1}$ мин $^{-1}$	E_a , кДж/моль	Литература
Co_2B	—	77.9	[7]
CoB/углеродные пленки	8100	31	[11]
CoB наночастицы	4928	42.3	[7]
CoB/цеолит	2738	42.45	[7]
CoB/ TiO_2	—	51.0	[7]
Co—B	—	57.37*) 45.38	[34] [34]
Квантовые точки	—	50.06*) 43.94	[21] [21]
CoB—Тритон	—	44.21	[10]
Co—B	875	64.87	[4]
Co—B	3750*) 3140	44.8*) 65.5	[37] Настоящая работа
Co@HAP	5000	15.53 ± 2	[4]
Co@CNSs	7447	40.79	[4]
Co@GO	5955	55.22	[4]
Co@цеолит	880	34 ± 2	[4]
Co/ZnO	3125*) 660	— 56.4	[37] Настоящая работа
Co/цеолит	520*) 1630	— 52.8	[37] Настоящая работа
Co_3O_4 наночастицы	1776	49.52	[4]
Co_3O_4	1497	47.97	[4]
Co_3O_4 /ZnO	780*) 2620	26.0*) 72.6	[37] Настоящая работа
Co_3O_4 /цеолит	155*) 240	— 53.6	[37] Настоящая работа
Co_3O_4	333*) 2170	47.5*) 37.0	[37] Настоящая работа
$Co(OH)_2$	937*) 3510	43.4*) 49.7	[37] Настоящая работа

*) Данные для амминборана.

чае катализаторов Co_3O_4 и $\text{Co}(\text{OH})_2$, и особенно в случае катализаторов на цеолите.

В табл. 3 приведены значения энергии активации реакции гидролиза борогидридов для изученных катализаторов в сравнении с некоторыми литературными данными. Для катализатора $\text{Co}-\text{B}$ в зависимости от концентрации и соотношения ($\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$) наблюдается широкий диапазон значений 30–77.9 кДж/моль [4, 7, 10, 11, 18, 21, 34]. Полученное значение 65.5 кДж/моль попадает в верхнюю часть этого диапазона. Следует отметить, что в отличие от [21, 34] полученная в работе для этого катализатора энергия активации гидролиза борогидрида натрия выше, чем амминборана. Для катализаторов кобальта на подложках полученное значение 56.4 кДж/моль также близко к диапазону 15–55 кДж/моль. Для катализаторов с оксидом кобальта на подложке энергия активации выше, а без подложки — ниже данных [4]. Как сказано выше, для катализаторов на подложке цеолита приведены оценочные значения. Вычисленные значения энергии активации реакций гидролиза борогидрида натрия и амминборана [37] при использовании изученных катализаторов для сравнения приведены на рис. 5. Видно, что практически во всех случаях, кроме катализатора Co_3O_4 , энергия активации гидролиза борогидрида натрия выше, чем амминборана.

На основе кинетических кривых определены скорости выделения водорода при реакции гидролиза для всех изученных катализаторов. Поскольку в каждом случае наблюдался промежуток времени активации катализатора, этот участок не учитывали при расчете скорости выделения водорода. Кинетические зависимости можно аппроксимировать полиномом (табл. 1), по произ-

водной функций вычислены скорости выделения водорода в начальный момент. Эти данные близки к рассчитанному изменению объема выделившегося водорода за определенный промежуток времени. В случае кобальтовых катализаторов на подложках значения приведены для активного катализатора (7–10 мас. % от общей массы 0.04 г катализатора) (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что при использовании этих катализаторов водород выделяется с более высокой скоростью в процессе гидролиза борогидрида натрия в сравнении с амминбораном. Единственная особенность — скорость выделения водорода при гидролизе борогидрида натрия с катализатором $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ больше, чем с Co/ZnO , в отличие от амминборана (2620/780 и 660/3125 мл H_2 (г-кат) $^{-1}$ мин $^{-1}$). Для объяснения различий между борогидридом натрия и амминбораном необходимы дополнительные исследования поведения катализаторов в процессе гидролиза этих соединений, например, образования боридов, а также изучение влияния pH среды на скорость генерации водорода и различное протекание гидролиза. На рис. 6 приведены для сравнения скорости выделения водорода в реакциях гидролиза борогидрида натрия и амминборана при использовании тех же катализаторов при 80°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что исследованные кобальтовые катализаторы довольно эффективны при гидролизе борогидрида натрия, так же как и амминборана. Скорость выделения водорода при гидролизе борогидрида натрия выше, чем при гидролизе амминборана, за исключением катализаторов боридов кобальта переменного состава $\text{Co}-\text{B}$ и

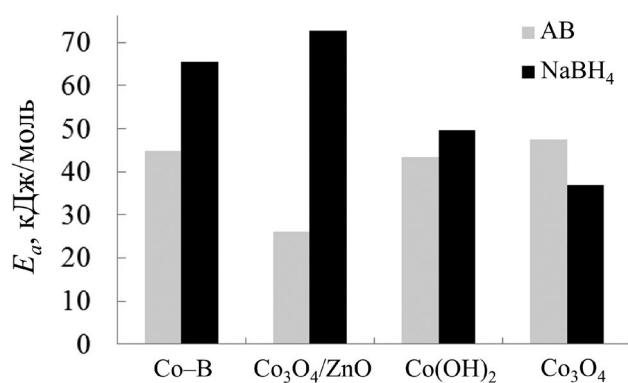


Рис. 5. Сравнение энергии активации реакции гидролиза борогидрида натрия и амминборана при использовании одинаковых катализаторов.

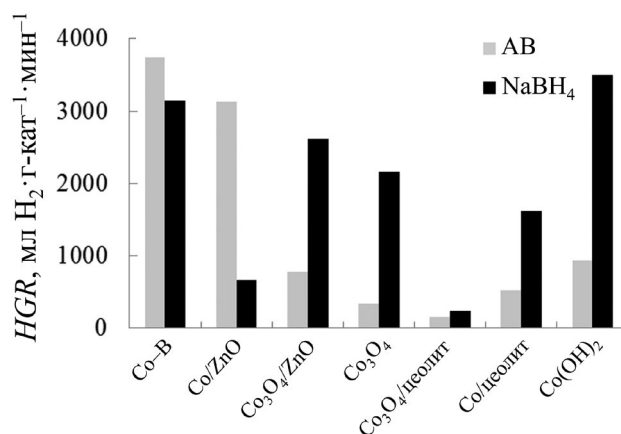


Рис. 6. Сравнение скорости выделения водорода в реакции гидролиза борогидрида натрия и амминборана при использовании одинаковых катализаторов.

Co/ZnO. Если в первом случае величины сравнимы (3140 и 3750 мл H_2 (г-кат) $^{-1}$ мин $^{-1}$), то во втором случае заметно уменьшаются (3125 и 660 мл H_2 (г-кат) $^{-1}$ мин $^{-1}$). Наибольшая скорость выделения водорода при гидролизе борогидрида натрия наблюдается при использовании катализаторов Co(OH) $_2$ и бороидов кобальта переменного состава Co–B (3510 и 3140 мл H_2 (г-кат) $^{-1}$ мин $^{-1}$). Отмечается изменение кинетики реакции гидролиза. При низких температурах кинетика реакции близка к нулевому порядку, а при высоких температурах — к первому. Модель Ленгмюра–Хиншельвуда разумно описывает кинетику гидролиза борогидрида натрия во всем исследованном температурном интервале 35–80°C.

Как и в случае амминборана, при гидролизе борогидрида натрия эффективность катализатора можно повысить, осажая его на мелкие частицы носителя (ZnO и цеолит). Исследованные катализаторы могут быть рекомендованы для использования в реакциях гидролиза борогидрида натрия и амминборана как источников водорода для питания портативных устройств небольшой мощности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по госзаданию № 075-01304-23-00.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh R. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 62. P. 26549.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.022>
2. Netskina O.V., Tayban E.S., Prosvirin I.P., Komova O.V., Simagina V.I. // Renew. Energy. 2020. V. 151. P. 278.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.031>
3. Dragan M. // Catalysts. 2022. V. 12. № 4. P. 356.
<https://doi.org/10.3390/catal12040356>
4. Abdelhamid H.N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 1. P. 726.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.186>
5. Liu M., Zhou L., Luo X., Wan C., Xu L. // Catalysts. 2020. V. 10. № 7. P. 788.
<https://doi.org/10.3390/catal10070788>
6. Netskina O.V., Kochubey D.I., Prosvirin I.P., Malykhin S.E., Komova O.V., Kanazhevskiy V.V., Chukalkin Yu.G., Bobrovskii V.I., Kellerman D.G., Ishchenko A.V., Simagina V.I. // Mol. Catal. 2017. V. 441. P. 100.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.08.008>
7. Lewandowski M., Bartoszewicz M., Jaroszevska K., Djéga-Mariadassou G. // J. Ind. Eng. Chem. 2022. V. 116. P. 75.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.09.031>
8. Patel N., Miotello A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 3. P. 1429.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.052>
9. Demirci U.B. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 76. P. 29682.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.176>
10. Kaya C., Özdemir J.H., Elçiçek H., Özdemir O.K., Kökkülünk G., Ünlügençoğlu K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 51. P. 489.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.054>
11. Wang X., Liao J., Li H., Wang H., Wang R., Pollet B.G., Ji S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 37. P. 17543.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.147>
12. Netskina O.V., Kellerman D.G., Ishchenko A.V., Komova O.V., Simagina V.I. // Colloids Surfaces. A. 2018. V. 537. P. 485.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.052>
13. Shu H., Lu L., Zhu S., Liu M., Zhu Y., Ni J., Ruan Z., Liu Y. // Catal. Commun. 2019. V. 118. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.09.012>
14. Filiz B.C., Figen A.K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 20. P. 9883.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.111>
15. Alpaydin C.Y., Gulbay S.K., Colpan C.O. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 5. P. 3414.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.181>
16. Wu H., Cheng Y., Fan Y., Lu X., Li L., Liu B., Li B., Lu S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 55. P. 30325.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.131>
17. Li F., Li J., Chen L., Dong Y., Xie P., Li Q. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 56. P. 32145.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.137>
18. Simagina V.I., Ozerova A.M., Komova O.V., Netskina O.V. // Catalysts. 2021. V. 11. № 2. P. 268.
<https://doi.org/10.3390/catal11020268>
19. Khan Z., AL-Thabaiti Sh. Ah. // J. Saudi Chem. Soc. 2021. V. 25. № 6. P. 101258.
<https://doi.org/10.3390/catal11020268>
20. Huang W., Xu F., Liu X. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 50. P. 25376.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.083>
21. Shen J.L., Chen W.F., Lv G., Yang Z.H., Yan J.Y., Liu X., Dai Z.X. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 1. P. 796.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.153>
22. Netskina O.V., Tayban E.S., Rogov V.A., Ozerova A.M., Mukha S.A., Simagina V.I., Komova O.V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 7. P. 5459.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.078>
23. Narasimharao K., Abu-Zied B.M., Alfaiji S.Y. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 9. P. 6404.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.112>

24. Abdelhamid H.N. // J. Solid State Chem. 2021. V. 297. P. 122034.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122034>
25. Paksoy A., Kurtoglu S.F., Dizaji A. Kh., Altıntas Z., Khoshshima S., Uzun A., Balci O. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 11. P. 7974.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.017>
26. Шабуня С.И., Минкина В.Г., Калинин В.И., Санкир Н.Д., Алтаф С.Т. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 3. С. 305.
<https://doi.org/10.31857/S0453881121030084>
27. Li R., Zhang F.M., Zhang J.P., Dong H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 8. P. 5260.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.143>
28. Pour M.T.M., Paydar M.H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 86. P. 36372.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.217>
29. Ugale A.D., Ghodke N.P., Kang G-S., Nam K-B., Bhoraskar S.V., Mathe V.L., Yoo J.B. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 1. P. 16.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.262>
30. Mirshafiee F., Rezaei M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 83. P. 32356.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.337>
31. Zou A., Lin L., Zhou L., Kang Z., Cao L., Han Q. // J. Fuel Chem. Technol. 2023. V. 51. № 7. P. 909.
[https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(23\)60347-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(23)60347-0)
32. Altinsoy M., Ceyhan A.A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 72. P. 28018.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.047>
33. Xia Y., Pei Y., Wang Y., Li F., Li Q. // Fuel. 2023. V. 331. № 1. P. 125733.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125733>
34. Filiz B.C., Fi A.K. // Kinetics Catal. 2019. V. 60. № 1. P. 37.
<https://doi.org/10.1134/S0023158419010075>
35. Xu Y., Wu C., Chen Y., Huang Z., Luo L., Wu H. // J. Power Sources. 2014. V. 261. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.038>
36. Lim D., Ozkan G., Ozkan G. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 5. P. 3396.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.039>
37. Dyankova N. Ya., Lapin N.V., Grinko V.V., Vyatkin A.F. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2023. V. 17. № 5. P. 1001.
<https://doi.org/10.1134/S102745102305004X>

Kinetics of Sodium Borohydride Hydrolysis in Comparison with Ammonia Borane Using Cobalt Catalysts

N. Ya. Dyankova¹, N. V. Lapin¹, V. V. Grinko^{1,*}, V. S. Bezhok¹, A. F. Vyatkin¹

¹Institute for Problems of Technology of Microelectronics and High-Purity Materials, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia

*e-mail: grinko@iptm.ru

The kinetics of the sodium borohydride catalytic hydrolysis with cobalt catalysts $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$, Co/ZnO , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{zeolite}$, $\text{Co}/\text{zeolite}$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 , Co-B was studied and the kinetic characteristics of the process were compared with the same characteristics during the catalytic hydrolysis of ammonia borane. The concentrations of sodium borohydride and NaOH in aqueous solution in all cases were 0.064 and 0.06 M, respectively. The apparent activation energy and the rate of hydrogen evolution during the sodium borohydride hydrolysis in the temperature range 35–80°C were determined in each case. Kinetic data were processed using zero-order, first-order, and Langmuir–Hinshelwood reaction models. The apparent activation energies during the sodium borohydride hydrolysis ranged from 37.0 for Co_3O_4 to 72.6 kJ/mol for $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$. These values exceeded similar values for the ammonia borane hydrolysis, which were in the range 26.0–47.4 kJ/mol. A higher rate of hydrogen evolution was observed during the sodium borohydride hydrolysis compared to ammonia borane when using these catalysts, except for Co-B and Co/ZnO catalysts. The maximum rates of hydrogen evolution 3510 and 3140 mL H_2 (g cat)⁻¹ min⁻¹ were observed when using $\text{Co}(\text{OH})_2$ and Co-B catalysts, respectively.

Keywords: hydrolysis, sodium borohydride, ammonia borane, cobalt catalysts, zinc oxide, zeolite, apparent activation energy of reaction, reaction order, Langmuir–Hinshelwood, hydrogen evolution rate.

УДК 538.9,621.039.531

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ В УСТАНОВКЕ ПЛАЗМЕННЫЙ ФОКУС НА ПСЕВДОСПЛАВ ВОЛЬФРАМ–МЕДЬ

© 2024 г. И. В. Боровицкая^{a,*}, А. С. Дёмин^a, Н. А. Епифанов^a, С. В. Латышев^{a,b},
С. А. Масляев^{a,**}, Е. В. Морозов^a, В. Н. Пименов^{a,***}, И. П. Сасиновская^a,
Г. Г. Бондаренко^{c,****}, А. И. Гайдар^d

^aИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, 119334 Россия

^bМосковский технический университет связи и информатики, Москва, 111024 Россия

^cНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, 101000 Россия

^dНаучно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий, Москва, 115054 Россия

*e-mail: symp@imet.ac.ru

**e-mail: maslyaev@mail.ru

***e-mail: pimval@mail.ru

****e-mail: gbondarenko@hse.ru

Поступила в редакцию 12.01.2024 г.

После доработки 12.03.2024 г.

Принята к публикации 12.03.2024 г.

Представлены результаты исследования совместного влияния на псевдосплав W–Cu импульсных потоков ионов дейтерия с плотностью мощности $q_i \approx 1 \times 10^9$ Вт/см² при длительности воздействия $\tau_i = 20$ нс и дейтериевой плазмы с параметрами $q_{pl} \approx 1 \times 10^8$ Вт/см² и $\tau_{pl} = 20$ нс, создаваемых в установке Плазменный фокус “Вихрь”. Показано, что в реализованном режиме облучения характер повреждаемости поверхностного слоя тестируемого материала зависит от состояния поверхности облучаемых образцов и числа импульсных воздействий потоков энергии. Воздействие импульсного облучения на полированную поверхность образцов псевдосплава приводит к появлению протяженных медных капель на поверхности вольфрама и к образованию множества пор, наблюдаемых как в Cu каплях, так и в W основе. Кроме того, на поверхности W появляются микротрещины, а также островки медной пленки произвольной конфигурации. Многократное облучение образцов исследуемого материала с неполированной поверхностью приводит к образованию цепочек капель вольфрама, расположенных в верхних частях протяженных гребней и сформированных при шлифовании исходных образцов. На облученной поверхности видны также лопнувшие пузыри, которые возникли в результате кипения медных включений и пленки меди, осажденной на вольфрам. Скопления таких пузырей часто локализованы вдоль гребней на поверхности вольфрама. Полученные результаты обсуждаются, путем применения численных расчетов и анализа термического влияния на рассматриваемый псевдосплав импульсного облучения.

Ключевые слова: импульсные потоки, дейтериевая плазма, ионы дейтерия, плазменный фокус, псевдосплав, поры, микротрещины.

DOI: 10.31857/S1028096024080147, EDN: EKPZYI

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что псевдосплавы (композиционные материалы, состоящие из пористого каркаса, пропитанного несмешиваемым с ним металлом или сплавом) широко применяются в разных отраслях промышленности. Сочетание различных

физико-механических свойств не взаимодействующих друг с другом компонентов придает псевдосплаву необычные интегральные потребительские свойства. В зависимости от соотношения и типа используемых в нем материалов, как правило, с заметной разницей в температурах плавления, получают псевдосплавы с широким

спектром улучшенных эксплуатационных характеристик: повышенной коррозионной и термической стойкостью, хорошими антифрикционными свойствами и высокой износостойкостью, оптимальным сочетанием прочности и пластичности, требуемой электро- и теплопроводностью и др. [1–11].

Среди рассматриваемых материалов различного назначения важное место занимают псевдосплавы на основе тугоплавких металлов — вольфрама, молибдена, тантала, ниобия. Например, псевдосплавы систем W—Cu, W—Ni—Fe и Mo—Cu активно используются в электротехнике, в изделиях полупроводниковой и вакуумной электроники, в ракетной технике [4, 7, 8]. Повышенный интерес исследователей привлекает псевдосплав системы вольфрам—медь. Он применяется как теплоотводящий материал в полупроводниковых приборах [12, 13], а также в контактах высоковольтных выключателей электродугового разряда, в которых испытывает кратковременные экстремальные тепловые нагрузки. На определенном этапе развития термоядерной энергетики псевдосплав W—Cu рассматривался как кандидатный материал для использования в диверторном узле термоядерных реакторов (ТЯР) типа Токамак [14–19]. Впоследствии, на основе исследований, в том числе в рамках международной программы создания экспериментального ТЯР ИТЕР, предпочтение было отдано чистому W [20–24].

В то же время псевдосплав W—Cu, наряду с многослойными, полимерными и др. материалами, рассматривается как кандидатный материал для защитного экрана бортовой аппаратуры космических аппаратов (КА) от воздействия космической радиации (потоков электронов, протонов, тяжелых заряженных частиц, рентгеновского и гамма-излучения) [25–28]. Радиационные воздействия на материалы КА в космическом пространстве носят, как правило, длительный непрерывный характер [29]. Между тем, не меньший интерес вызывает вопрос о воздействии на псевдосплав W—Cu импульсных радиационных и термических нагрузок. Однако этот вопрос еще недостаточно освещен в литературе (см, например, [17–19, 30]).

В свете сказанного, целью настоящей работы было экспериментальное исследование поведения псевдосплава W—Cu в условиях импульсных воздействий мощных пучково-плазменных потоков наносекундного диапазона длительности импульсов с использованием установки Плазменный фокус “Вихрь” (ПФ).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы псевдосплава содержали вольфрама ~75%, меди ~25%Cu (об. %) и имели размеры $(1.0 \times 0.7 \times 0.4)$ см. Перед экспериментами облучаемую поверхность образцов шлифовали с использованием абразивного круга на основе карбида кремния и полировали с применением пасты на основе оксида хрома. Для экспериментов по облучению брали образцы псевдосплава двух типов: одни имели полированную поверхность, другие — неполированную шероховатую поверхность, создаваемую на предварительной стадии ее более грубой механической обработки — при шлифовании. Представляло интерес оценить, в какой степени исходная шероховатость неполированной поверхности образцов псевдосплава, остающаяся после процесса шлифования, влияет на характер взаимодействия импульсных потоков энергии с материалом в сравнении с полированной поверхностью.

В экспериментах по облучению образцы W—Cu размещались на оси камеры ПФ на расстоянии $L = 7.5$ см от анода нормально к падающему потоку энергии. В качестве рабочего газа использовали дейтерий при давлении $P_0 = 350$ Па. Плотность мощности дейтериевой плазмы (ДП) составляла $q_{pl} \sim 10^8$ Вт/см² при длительности импульсного воздействия на облучаемый образец $\tau_{pl} \sim 30\text{--}50$ нс. Плотность мощности ионов дейтерия (ИД) была $q_i \sim 10^9$ Вт/см² с длительностью $\tau_i \sim 20\text{--}30$ нс. Высокоэнергичные ИД (с энергией $E \geq 100$ кэВ) распространялись внутри пространства, ограниченного конической поверхностью с углом при вершине (в зоне максимального сжатия плазмы — пинча) $\leq 10^\circ$ [31], а ИД с меньшей энергией перемещались внутри конуса с большим углом при вершине $\sim 30^\circ$. Число импульсных воздействий N потоков ДП и ИД на образцы W—Cu варьировалось от $N = 1$ до $N = 8$.

Исследование микроструктуры облученных и исходных образцов проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Элементный состав поверхностного слоя сопоставляемых образцов определяли методом локального рентгеноспектрального анализа (РСА). Применение обоих методов осуществляли на сканирующем электронном микроскопе EVO 40 фирмы Zeiss с приставкой для РСА. Анализ эволюции тепловых процессов при облучении проводили методом численного моделирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Облучение полированной поверхности псевдосплава

На рис. 1 изображена микроструктура полированной поверхности псевдосплава W–Cu, снятая методом СЭМ. Особенность микроструктуры состоит в том, что в результате полирования исходных образцов на обрабатываемой поверхности, помимо W основы и медных включений, вследствие частичного “растирания” более мягкой меди по поверхности твердого вольфрама вокруг Cu включений возникали прилегающие к ним зоны меди. Другими словами, контур указанных зон, как правило, повторял контур Cu включений.

Результаты исследования элементного состава исходных образцов псевдосплава W–Cu методом РСА представлены на рис. 1б–г. Эти результаты подтверждают данные СЭМ и показывают, что зоны меди вокруг Cu включений содержат также W и кислород (точка 3 на рис. 1а, г). Кислород входил в состав обоих элементов псевдосплава как примесь, а W фиксируется методом РСА из-за

очень тонкого слоя меди в рассматриваемых зонах, толщина которого меньше глубины проникновения электронов при данном методе анализа.

Микроструктура псевдосплава после облучения в ПФ представлена на (рис. 2). Видно, что включения Cu выплескиваются из локальных мест своего расположения на облучаемую поверхность вольфрамового каркаса преимущественно в виде протяженных капель. На поверхности псевдосплава появляется множество пор, наблюдаемых как в Cu каплях, так и в W основе. С ростом числа импульсных воздействий (при $N = 8$) происходит некоторое увеличение числа пор, сокращение размеров и возрастание количества Cu капель, выявляются границы зерен, а также наблюдается образование на поверхности W островковых пятен (темные “размытые” участки на рис. 2б, в, размером порядка 10 мкм). Исследование облученного поверхностного слоя методом РСА (рис. 3) показало, что указанные темные пятна представляют собой островки медной пленки на поверхности W. Указанная пленка — скорее всего результат многократного осаждения меди

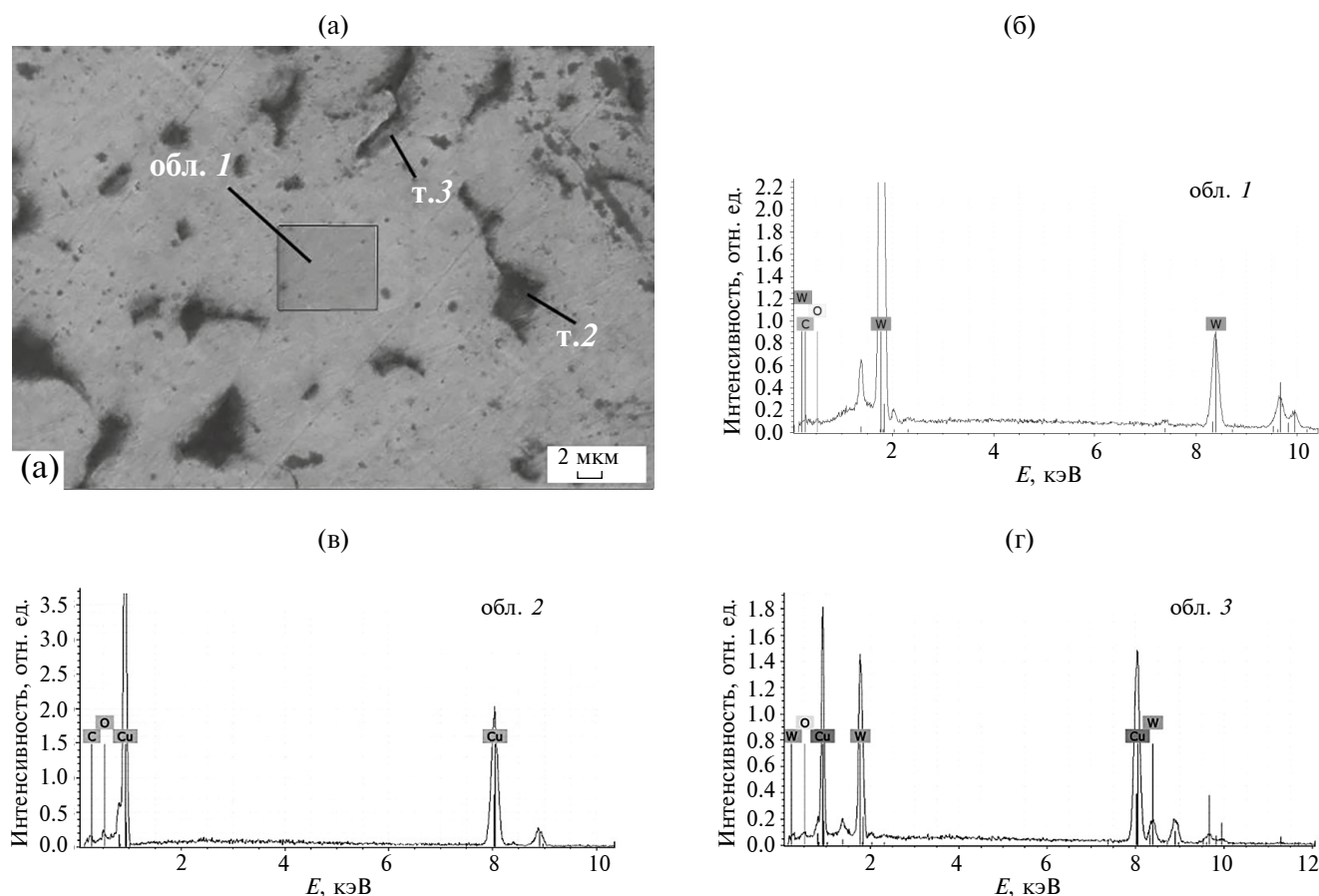


Рис. 1. Микроструктура образца псевдосплава W–Cu в исходном состоянии: (а) — СЭМ и (б–г) — его элементный состав, определенный методом РСА в точках, указанных на рис. 1а: обл. 1 — W, т. 2 — Cu, т. 3 — контур меди вокруг Cu включения.

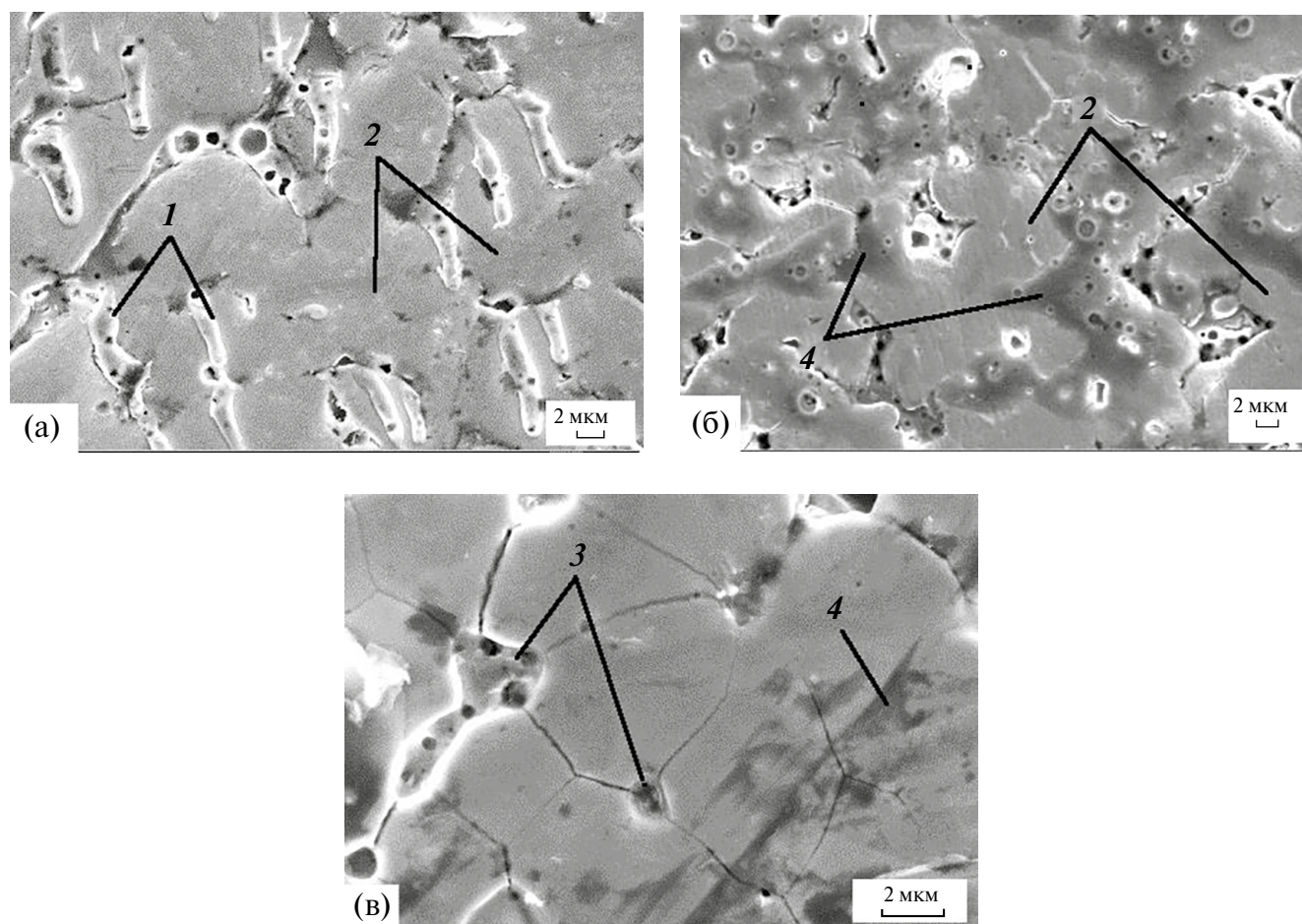


Рис. 2. Микроструктура поверхности псевдосплава W–Cu после облучения потоками ионов дейтерия и дейтериевой плазмы исходного полированного образца при различном числе импульсных воздействий N : а — $N = 4$; б, в — $N = 8$; СЭМ: 1 — капли Cu, 2 — W, 3 — поры, 4 — участки Cu пленки.

из вторичной плазмы, возникающей над облучаемой поверхностью за счет взрывного испарения меди при каждом импульсном воздействии потоков ионов дейтерия и дейтериевой плазмы на псевдосплав. Элементный анализ показал также, что после 8 импульсных воздействий на облученной поверхности, помимо W и Cu, присутствует кислород, входивший в состав исходных образцов как примесь, а также осажденный ниобий, входивший в состав материала анода ПФ и удаляемый с его поверхности в процессах испарения и распыления электронным пучком при импульсных разрядах [32, 33].

Облучение неполированной поверхности псевдосплава

На рис. 4 представлена микроструктура неполированной поверхности псевдосплава W–Cu после облучения потоками ИД и ДП при различном числе импульсных воздействий N . Как и при облучении полированной поверхности образцов W–Cu, морфология облученной поверхности

заметно изменяется с ростом числа N . Видно, что одно импульсное воздействие не приводит к заметному изменению топографической структуры поверхности (рис. 4а).

При двукратном облучении наблюдается небольшое оплавление поверхностного слоя, преимущественно в зоне пиков — верхних частей протяженных гребней, сформированных в исходных образцах на стадии подготовки их поверхности к облучению при механической обработке (рис. 4б). После четырехкратного воздействия потоков ИД и ДП происходит более заметное оплавление поверхностного слоя, протяженные гребни на исходной поверхности (рис. 4а) практически исчезают, а вдоль направления гребней, главным образом в области их пиков, появляются цепочки сферообразных капель, содержащих поры (рис. 4в, г). Поры, а также микротрещины, возникают в разных участках облученной поверхности.

При 8 импульсных воздействиях ионно-плазменных потоков на материал наблюдаются следы

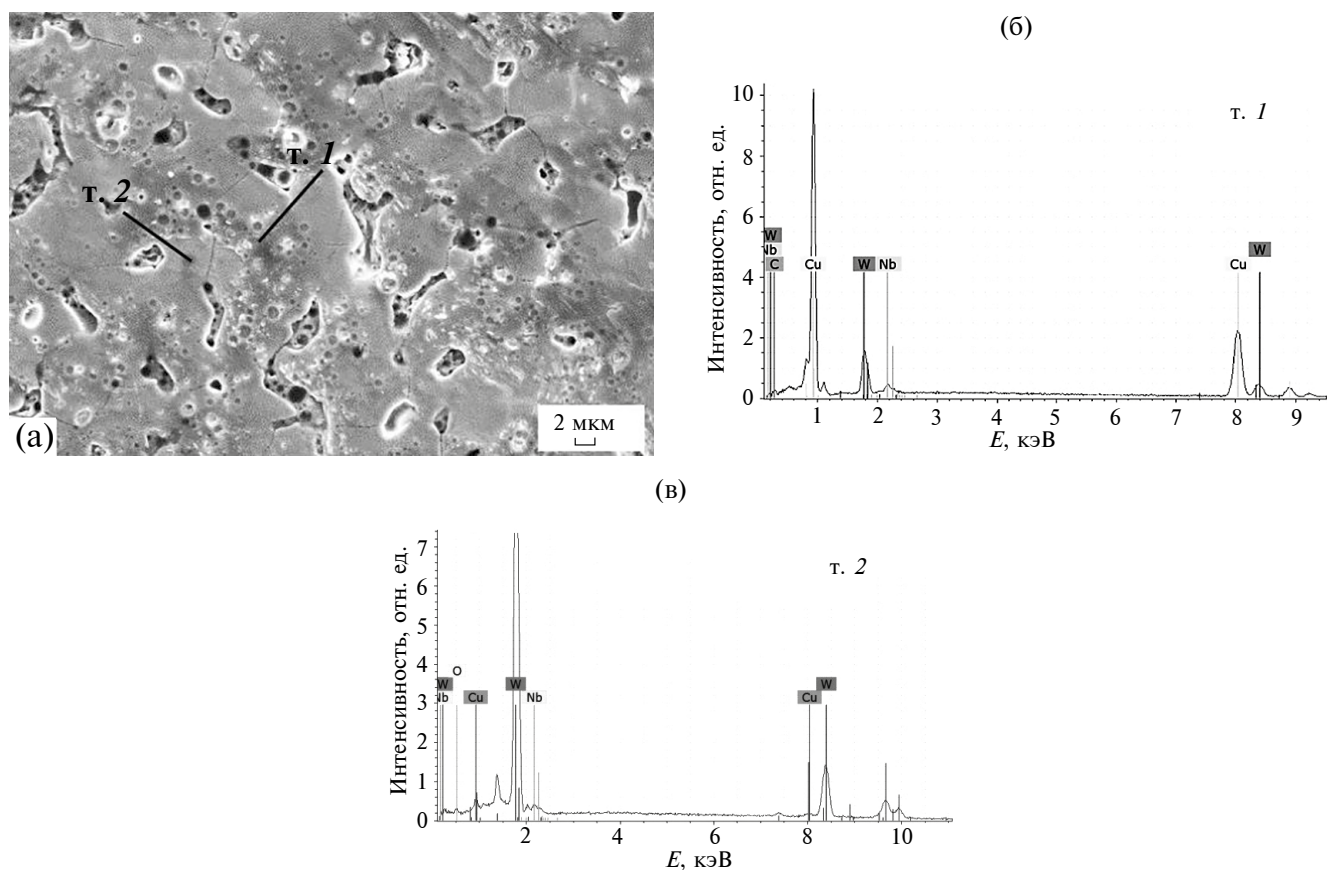


Рис. 3. Микроструктура псевдосплава W–Cu после облучения потоками ионов дейтерия и дейтериевой плазмы полированного образца при $N = 8$: (а) — СЭМ и (б, в) — элементный состав, определенный методом РСА в точках 1 и 2, указанных на рис. 3а (т. 1 — капля Cu, т. 2 — участок Cu пленки на поверхности W).

интенсивного кипения участков медной пленки, образовавшихся на поверхности вольфрама при обратном осаждении меди после нескольких предшествующих импульсов облучения. В местах скопления меди формируется пенная структура, состоящая из лопнувших пузырей меди, похожих на кратеры (рис. 5б). Скопления таких кратеров часто расположены вдоль протяженных гребней на поверхности вольфрама (рис. 5а). Кроме лопнувших “пузырей-кратеров”, на облученной поверхности присутствуют также и микротрещины (рис. 5в).

Результаты исследования облученных образцов совместно методами СЭМ и РСА представлены на рис. 6. Анализ представленных результатов показал, что сферообразные структурные фрагменты в виде цепочек на вершинах гребней (рис. 4в, г) представляют собой капли W, а в зонах, прилегающих к Cu включениям, как правило, присутствует медь, находящаяся на поверхности W каркаса в виде “островков” тонкой пленки (рис. 6а, б). Содержание меди во включениях всегда выше, чем в примыкающих к ним локаль-

ным участкам пленки на поверхности вольфрама (рис. 6в, г, точки 1 и 2).

Сравнивая результаты облучения в ПФ полированной и неполированной поверхности псевдосплава, следует отметить различный характер их повреждаемости в реализованном режиме импульсного облучения. Наиболее заметно различие проявляется в образовании только на облученной неполированной поверхности цепочек W капель, а также скоплений многочисленных поверхностных “пузырей-кратеров” размером ~ 1 мкм и более (рис. 5б), образованных, по-видимому, после разрушения оболочек пузырьков при кипении медносодержащих областей поверхностного слоя. При облучении полированной поверхности псевдосплава наблюдаемое порообразование носит в большей степени объемный характер (поры образуются в объеме поверхностного слоя, вольфрама и медных капель, рис. 2в).

Для оценки возможных механизмов возникновения обнаруженных эффектов — образования цепочек W капель (рис. 4в, г), цепочек

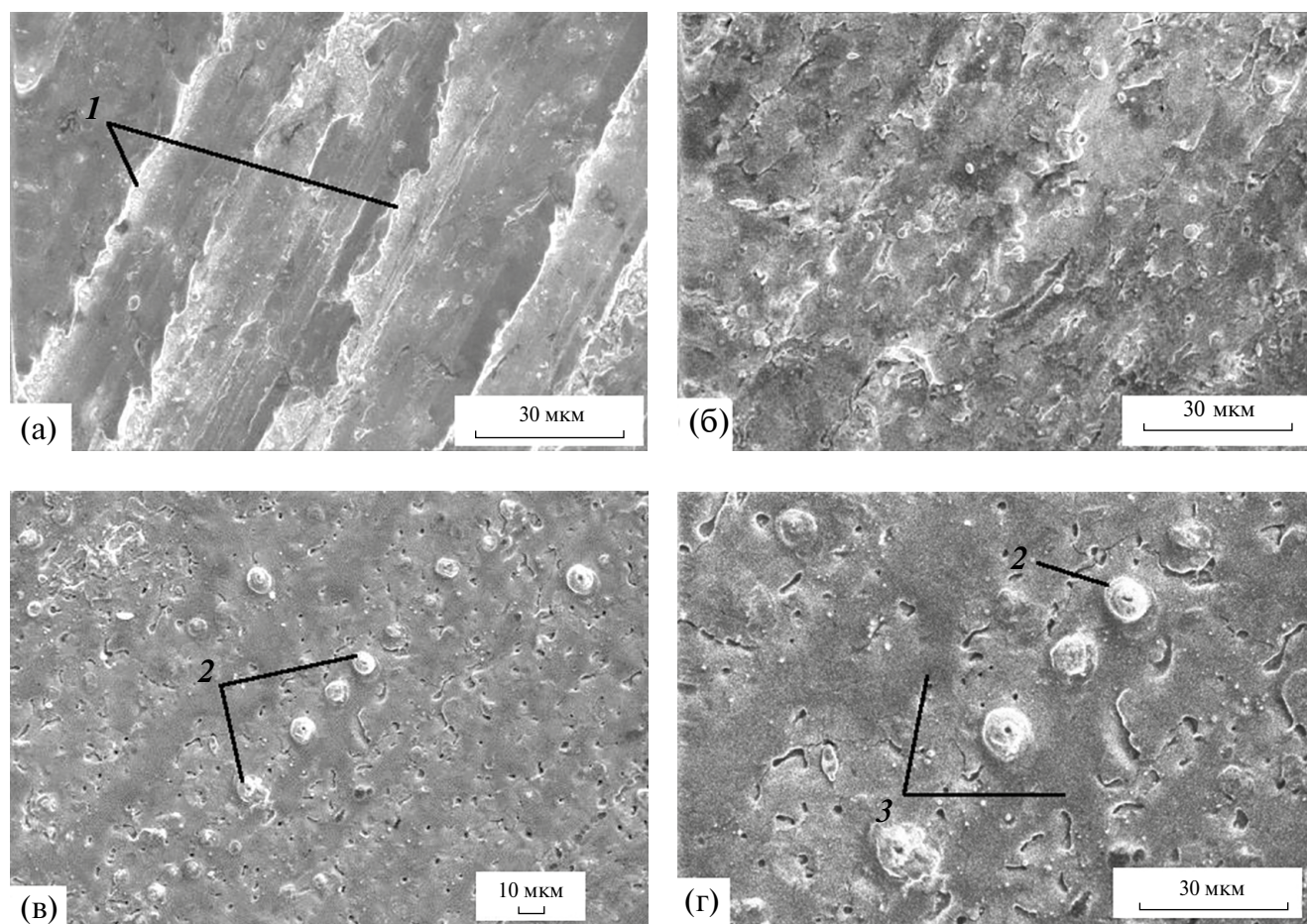


Рис. 4. Микроструктура неполированной поверхности псевдосплава W–Cu после облучения потоками ионов дейтерия и дейтериевой плазмы при различном числе импульсных воздействий N : а — $N=1$; б — $N=2$; в, г — $N=4$; СЭМ: 1 — протяженные гребни, 2 — капли W, 3 — участки Cu пленки.

и скоплений пузырей с разрушенными оболочками (рис. 5), появления участков медной пленки на поверхности W (рис. 2б, в) — выполнены расчеты эволюции температуры в поверхностном слое псевдосплава при рассматриваемых условиях пучково-плазменного воздействия.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были выполнены расчеты в рамках одномерного уравнения теплопроводности с учетом поглощения энергии ионного пучка и потерь в виде теплового излучения, аналогичные работам [34, 35]. Необходимые физические характеристики вольфрама, меди и псевдосплава брались из работ [36–38].

Пробег быстрых ионов дейтерия с энергией $E \approx 100$ кэВ в вольфраме и меди близки и составляют $d \approx 1$ мкм. Скорость таких ионов 3×10^8 см/с. При разбросе по энергии 50–200 кэВ и пролетной

базе от анода до мишени $L = 7.5$ см длительность воздействия пучка быстрых ионов составляет $\tau \sim 20\text{--}30$ нс.

Энергетическая нагрузка на мишень на расстоянии 7.5 см от анода, измеренная экспериментально, составляет 10 Дж/см². Если считать, что в центральной части мишени она определяется в основном быстрыми ионами, то плотность потока энергии быстрых ионов оказывается $q_0 \sim (3\text{--}5)10^8$ Вт/см². В расчетах форма импульса ионного пучка задавалась полусинусоидой $q(t) = q_0 \sin(\pi t/\tau)$. Основные результаты приведены в табл. 1, где T — максимальная температура мишени на стадии нагрева, $L_{\text{исп}}$ — толщина испаренного слоя мишени, $L_{\text{ж}}$ — максимальная толщина слоя жидкой фазы. Результаты для обоих значений q_0 различаются незначительно. Важно отметить, что в обоих вариантах плавится и медь, и вольфрам, а взрывное испарение происходит только у меди. Последнее объясняется тем, что температура поверхностного слоя мишени превы-

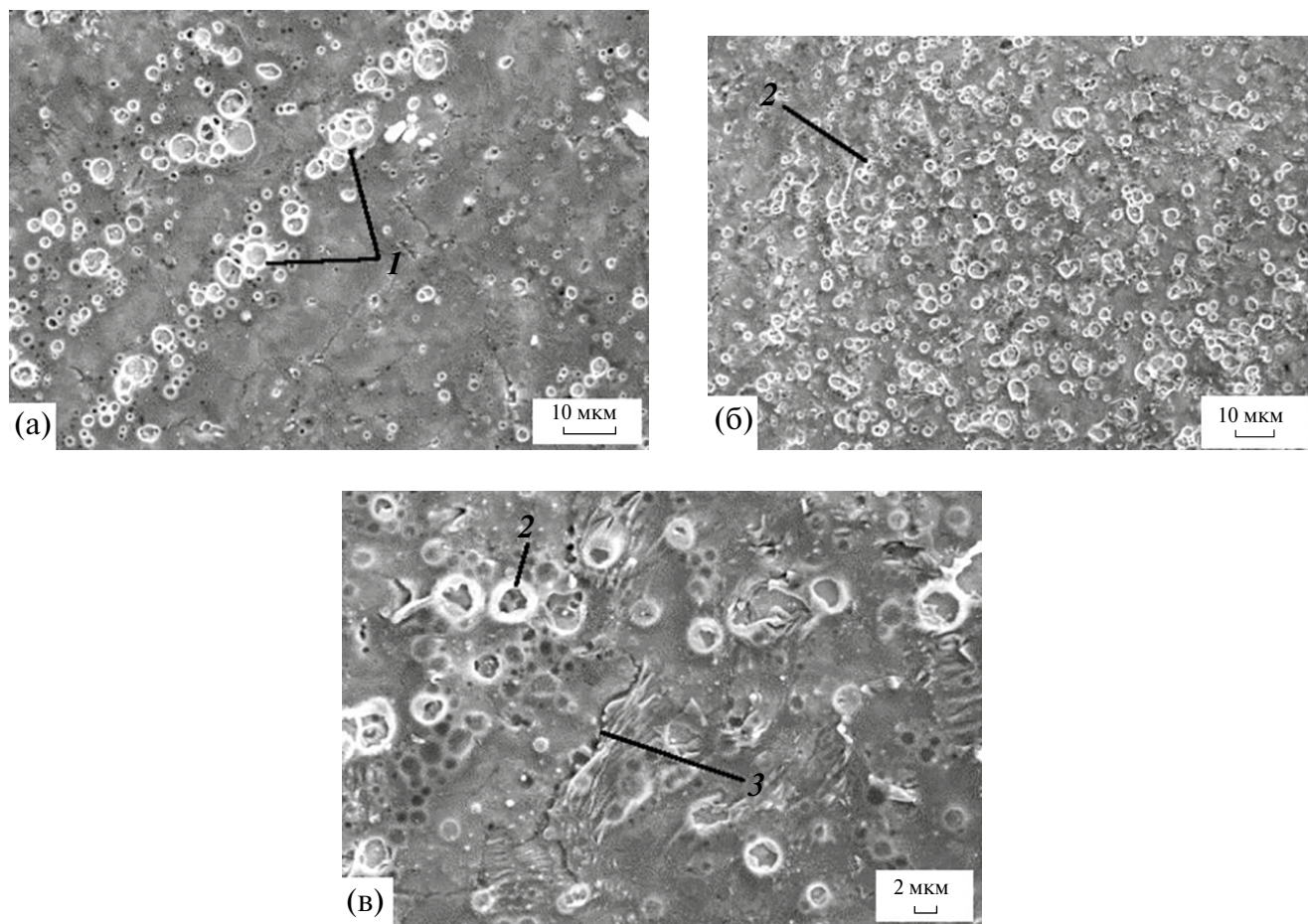


Рис. 5. Участки микроstructures непотированной поверхности псевдосплава W—Cu после облучения потоками ионов дейтерия и дейтериевой плазмы при $N = 8$. Видны цепочки и скопления пузырей с разрушенными оболочками и микротрещины: 1 — цепочка лопнувших пузырей, 2 — скопления лопнувших пузырей, 3 — микротрещины.

шает критическую температуру для меди 5900°C , но не достигает критической температуры вольфрама 13000°C [37].

На рис. 7а приведена динамика движения границ плавления вольфрама и меди (температуры плавления W — 3420°C , Cu — 1083°C) для параметров $q_0 = 3 \times 10^8 \text{ Вт/см}^2$, $\tau = 30 \text{ нс}$, время отсчитывается от начала действия ионного пучка. На рис. 7б приведены распределения температуры в мишени при $q_0 = 3 \times 10^8 \text{ Вт/см}^2$, $\tau = 30 \text{ нс}$ для двух моментов времени: $t = 30 \text{ нс}$ — момент окончания действия ионного пучка и $t = 200 \text{ нс}$ — момент возврата границы плавления вольфрама к поверхности мишени. Анализ показывает, что максимальная толщина расплавленного слоя для W достигается ко времени $t \sim 70 \text{ нс}$, для Cu через $t \sim 800 \text{ нс}$. Далее происходит обратный процесс кристаллизации за счет отвода тепла вглубь мишени, и полное исчезновение жидкости достигается для W за время $t \sim 200 \text{ нс}$, для Cu через $t \sim 2 \text{ мкс}$.

В экспериментах наблюдалось сильное

распространение меди по поверхности. Основными механизмами являются, по-видимому, испарение и последующее частичное осаждение меди в отсутствие испарения вольфрама, а также разбрызгивание капель жидких поверхностных слоев как меди, так и вольфрама под действием давления вторичной плазмы, создаваемой испарением меди.

Что касается цепочек W капель на поверхности псевдосплава W—Cu (рис. 4в, г), то их образование связано с более легким, по сравнению с массивной основой W, плавлением мелких вершин гребней, созданных при механической обработке образцов. В случае полированной поверхности псевдосплава гребни отсутствуют и подобного образования капель на его поверхности в реализованных режимах облучения не наблюдается.

Из проведенных расчетов следует, что возрастание порообразования, происходящее с ростом числа импульсных воздействий N в обоих

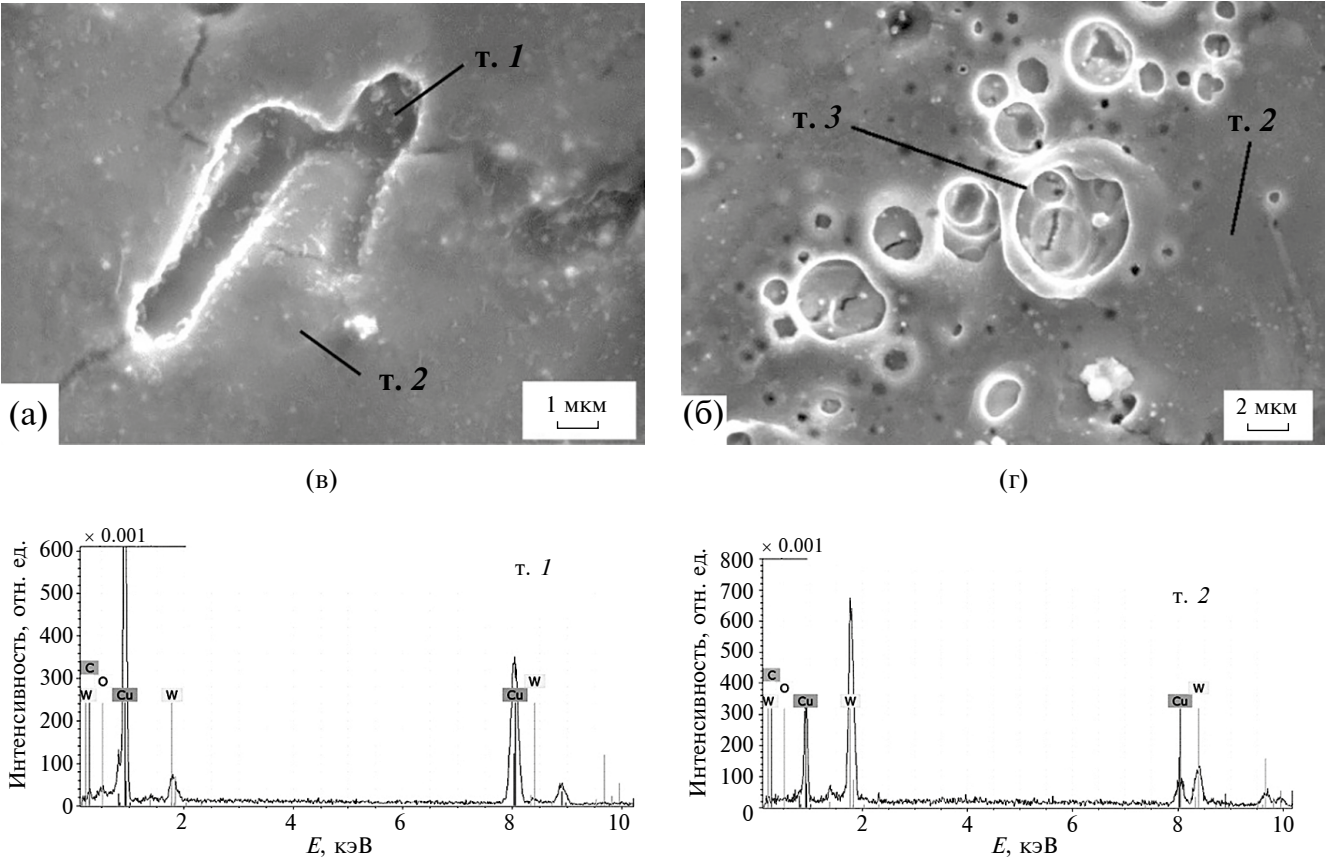


Рис. 6. Участки микроструктуры неполированной поверхности псевдосплава W–Cu после облучения потоками ионов дейтерия и дейтериевой плазмы при $N = 4$ (а), $N = 8$ (б) — СЭМ и элементный состав (в, г), определенный методом РСА в точках 1 и 2, указанных на рис. 6а (т. 1 — включение Cu, т. 2 — пленка меди на поверхности W, т. 3 — лопнувшие пузыри).

Таблица 1. Температура, толщина слоев плавления и испарения образца W–Cu после однократного импульсного воздействия

q_0 , Вт/см ²	τ , нс	T , °C	Cu, $L_{\text{исп}}$, мкм	Cu $L_{\text{ж}}$, мкм	W $L_{\text{ж}}$, мкм
3×10^8	30	10300	1.2	8.9	2.3
5×10^8	20	11200	1.3	9.0	2.5

сопоставляемых случаях, связано с усилением формирования газовой фазы в расплаве меди и, соответственно, с увеличением интенсивности его кипения. Этому способствует наличие в обоих компонентах псевдосплава газообразующих элементов примесей (кислорода и углерода), а также имплантация в материал ионов дейтерия при импульсных разрядах. Когда Cu находится в протяженных (~десятки мкм), но узких (диаметр сечения ~ единицы мкм) каналах W каркаса, испаряемые пузырьки формируются в цепочки преимущественно с разрушенными

оболочками (рис. 5а, 6б). В больших объемах каналов, заполненных медью (с диаметром сечения ~100 и более мкм), на облученной поверхности наблюдаются скопления испаряемых из меди пузырьков (рис. 5б). Необходимо также отметить, что процесс кипения Cu с увеличением числа N может происходить не только в объеме медных капель, но и в тонких пленках меди, осажденной в виде локальных островков на облучаемую поверхность при импульсных воздействиях потоков энергии (рис. 2б).

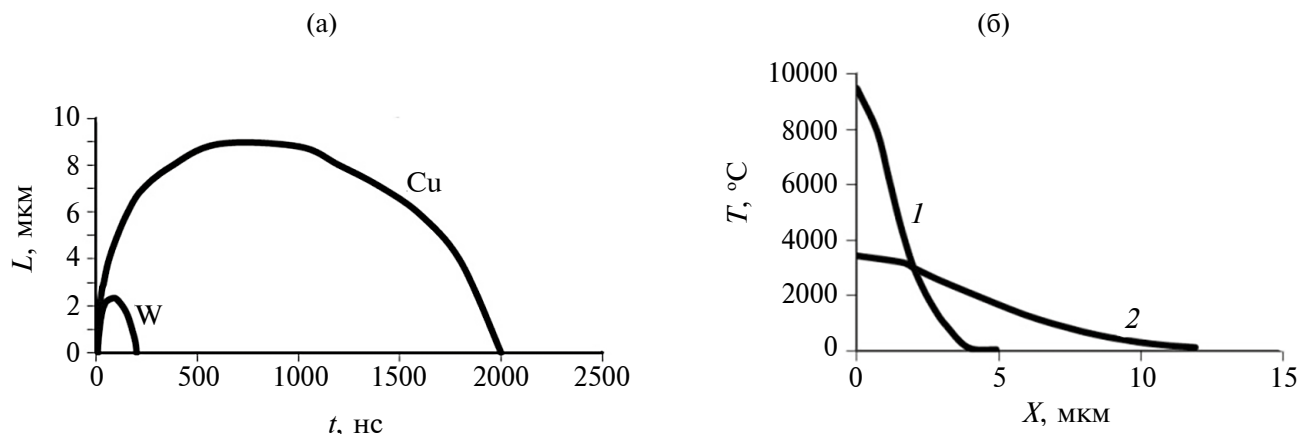


Рис. 7. Динамика движения границ раздела твердой и жидкой фаз меди и вольфрама в поверхностном слое псевдосплава W–Cu (а) и распределение температуры в его поверхностном слое (б) после однократного импульсного воздействия энергии для двух моментов времени: 1 – $t = 30$ нс, 2 – $t = 200$ нс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано совместное влияние на псевдосплав W–Cu импульсных потоков ионов дейтерия с плотностью мощности $q_i \sim 10^9$ Вт/см² при длительности воздействия $\tau_i \sim 20$ –30 нс и дейтериевой плазмы с параметрами $q_{pl} \sim 10^8$ Вт/см² и $\tau_{pl} \sim 30$ –50 нс, создаваемых в установке Плазменный фокус “Вихрь”. Показано, что в реализованном режиме облучения характер повреждаемости поверхностного слоя материала зависит от состояния облучаемой поверхности и числа импульсных воздействий потоков энергии.

Воздействие импульсного облучения на полированную поверхность псевдосплава приводит к появлению протяженных медных капель на поверхности вольфрама и к образованию множества пор, наблюдаемых как в Cu каплях, так и в W основе. Кроме того, на поверхности W появляются микротрещины, а также островки медной пленки произвольной конфигурации.

При многократном облучении неполированной поверхности исследуемого материала, созданной при его более грубой механической обработке, наряду с отмеченными структурными изменениями зафиксированы иные эффекты. При небольшом числе импульсных воздействий $N = 4$ наблюдается образование цепочек W капель, расположенных, как правило, в верхних частях протяженных гребней, сформированных на стадии подготовки поверхности образцов к облучению. При возрастании числа импульсных воздействий до $N = 8$ на облученной поверхности обнаружены участки пузырьков с разрушенными оболочками, которые встречаются в виде скоплений и в виде цепочек, подобных цепочкам W-капель и расположенных также вдоль протяженных вершин гребней.

Анализ термического влияния на псевдосплав рассматриваемого импульсного облучения, выполненный численным методом, показал, что обнаруженные эффекты связаны главным образом с тремя процессами: плавлением поверхностных слоев обоих компонентов материала; интенсивным кипением медной фазы с последующим осаждением паров Cu на поверхность W в виде тонкой пленки; а также с возможностью выплескивания медных капель из каналов в вольфрамовом каркасе на его поверхность.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00320-24-00 и поддержана Международным Агентством по Атомной Энергии (грант IAEA CRP № 24080).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Леонов В.В., Артемьева О.А., Крайцова Е.Д.* Материаловедение и технология композиционных материалов. СГОУВПО “Сибирский федеральный университет”. Красноярск, 2007. 238 с.
2. *Шацов А.А.* // Металловедение и термическая обработка металлов. 2007. № 6. С. 21.
3. *Дьячкова, Л. Н.* // Материалы, технологии, инструменты. 2007. Т. 12. № 2. С. 60.
4. *Тихий Г.А.* Структура, свойства и технология получения тугоплавких псевдосплавов W–Ni–Fe и Mo–Cu при использовании механоактивированной наноразмерной порошковой шихты: Автореф. дис. ... канд. тех. наук: Самара: ГОУ ВПО “Самарский государственный технический университет”, 2008. 23 с.

5. Чувильдеев В.Н., Москвичева А.В., Баранов Г.В., Нохрин А.В., Лопатин Ю.Г., Белов В.Ю., Благовещенский Ю.В., Шотин С.В. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 22. С. 27.
6. Вигилянская Н.В., Борисов Ю.С., Демьянов И.А. // Автоматическая сварка. 2012. № 1. С. 48.
7. Прасицкий Г.В. Экспериментальные и теоретические исследования основных операций изготовления псевдосплавных материалов методами прокатки порошков // Научные технологии в приборостроении и развитии инновационной деятельности в ВУЗе: Материалы региональной научно-технической конференции. Калуга. 2015. Т. 1. С. 166.
8. Прасицкий Г.В., Коржавый А.П. Определение размера пор молибденовых каркасов, применяемых для производства молибденово-медных псевдосплавов // Научные технологии в приборостроении и развитии инновационной деятельности в ВУЗе: Материалы региональной научно-технической конференции. Калуга. 2017. Т. 1. С. 114–116.
9. Белоцерковский М.А., Сосновский А.В., Григорчик А.Н., Яловик А.П., Дудан А.В. // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. Материаловедение. 2018. № 11. С. 95.
10. Дьячкова Л.Н. // Вести Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук. 2022. Т. 67. № 1. С. 27.
<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2022-67-1-27-38>
11. Бондаренко Г.Г., Коржавый А.П., Прасицкий В.В., Прасицкий Г.В. // Металлы. 2019. № 6. С. 65.
12. Пономарев В.А., Яранцев Н.В. Порошковые материалы для изделий электронной техники / Под ред. А.П. Коржавого/ М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2014. 304 с.
13. Инюхин М.В., Коржавый А.П. // Электромагнитные волны и электронные системы. 2016. № 8. С. 10.
14. Иванов Л.И., Маркушев В.Л., Масляев С.А., Пименов В.Н., Резницкий М.Е., Сасиновская И.П., Цепелев А.Б. // Физика и химия обработки материалов. 1995. № 2. С. 24.
15. Иванов Л.И., Пименов В.Н., Масляев С.А., Цепелев А.Б., Сасиновская И.П., Никель Х., Линке Дж., Дуве Р. // Перспективные материалы. 1996. № 4. С. 35.
16. Udris Y.Y. // Metally. 1996. № 1. Р. 19.
17. Bondarenko G.G., Udris Y.Y. // Journal of Nuclear Materials. 1996. V. 233–237. Р. 688.
18. Bondarenko G.G., Udris Y.Y. // Fusion Eng. Des. 1998. V. 39–40. Р. 419.
19. Bondarenko G.G., Udris Ya. Ya. Yakushin V.L. // Fusion Engineering and Design. 2000. V. 51–52. Р. 81.
20. Philipps V. // Journal of Nuclear Materials. 2011. V. 415. Р. 2.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.01.110>
21. Shu W.M., Nakamichi M., Alimov V.K., Luo G.N. // Journal of Nuclear Materials. 2009. V. 390–391. Р. 1017.
22. Neu R., Hopf Ch., Kallenbach A., Pütterich T., Dux R., Greuner H., Gruber O., Herrmann A., Krieger K., Maier H., Rohde V. // Journal of Nuclear Materials. 2007. V. 367–370. Part B.P. 1497.
23. Neu R. // Journal: IEEE Transactions on Plasma Science. 2010. V. 38. № 3. Р. 453.
<https://doi.org/10.1109/TPS.2010.2040092>
24. Будаев В.П. // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2015. Т. 38. Вып. 4. С. 5.
25. Заболотный В., Старостин Е., Кочетков А. // Физика и химия обработки материалов. 2008. № 5. С. 8.
26. Васilenков Н., Максимов А., Грабчиков С., Ластовский С. // Электроника. Наука, технология, бизнес. 2015. № 4(00144). С. 50.
27. Черкашина Н.И., Матюхин П.В., Ястребинский Р.Н., Павленко З.В., Демченко О.В. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 12-6. С. 991.
28. Матюхин П.В. // Международный научно-исследовательский журнал. 2014. № 9(28). С. 39.
29. Новиков Л.С. Модель космоса. Т. 2: Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов / под ред. Л.С. Новикова. 8-е изд. М.: Изд-во Книжный дом Университет. 2007. 1144 с.
30. Ivanov Lev I., Pimenov Valery N., Maslyayev Sergey A., Dyomina Elena V., Gribkov Vladymir A., Mezzetti Franco, DeChiara Paola, Pizzo Linda. // Nukleonika. 2000. V. 45. № 3. Р. 203.
31. Грибков В.А., Демин А.С., Демина Е.В., Дубровский А.В., Карпинский Л., Масляев С.А., Падух М., Пименов В.Н., Шольц М. // Прикладная физика. 2011. № 3. 43.
32. Пименов В.Н., Боровицкая И.В., Демин А.С., Епифанов Н.А., Латышев С.В., Масляев С.А., Морозов Е.В., Сасиновская И.П., Бондаренко Г.Г., Гайдар А.И. // Физика и химия обработки материалов. 2021. № 6. С. 5
<https://doi.org/10.30791/0015-3214-2021-6-5-17>
33. Пименов В.Н., Боровицкая И.В., Демин А.С., Епифанов Н.А., Казилин Е.Е., Латышев С.В., Масляев С.А., Морозов Е.В., Сасиновская И.П., Бондаренко Г.Г., Гайдар А.И. // Перспективные материалы. 2022. № 5. С. 17.
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2022-5-17-30>.
34. Грибков В.А., Латышев С.В., Масляев С.А., Пименов В.Н. // Физика и химия обработки материалов. 2011. № 6. 16.
35. Латышев С.В., Грибков В.А., Масляев С.А., Пименов В.Н., Падух М., Желиньска Э. // Перспективные материалы. 2014. № 8. С. 5.
36. Физические величины. / Справочник под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.
37. Николаев О.С. Критическое состояние металлов. М.: ЛЕНАНД, 2006, 128 с.
38. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Ленинград: Энергия, 1974. 264 с.

Influence of Pulsed Beam-Plasma Impact on a Tungsten–Copper Pseudoalloy in the Plasma Focus Device

I. V. Borovitskaya^{1, *}, A. S. Demin¹, N. A. Epifanov¹, S. V. Latyshev^{1, 2}, S. A. Maslyaev^{1, **},
E. V. Morozov¹, V. N. Pimenov^{1, ***}, I. P. Sasinovskaya¹, G. G. Bondarenko^{3, ****}, A. I. Gaidar⁴,

¹*A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of the RAS, Moscow, 119334 Russia*

²*Moscow Technical University of Communications and Informatics, Moscow, 115054 Russia*

³*HSE University, Moscow, 101000 Russia*

⁴*Research Institute of Advanced Materials and Technologies, Moscow, 115054 Russia*

*e-mail: symp@imet.ac.ru

**e-mail: maslyaev@mail.ru

***e-mail: pimval@mail.ru

****e-mail: gbondarenko@hse.ru

The results of a study of the combined effect on the W–Cu pseudoalloy of pulsed flows of deuterium ions with a power density $q_i \approx 1 \times 10^9$ W/cm² at an exposure duration of $\tau_i = 20$ ns and deuterium plasma with parameters $q_{pl} \approx 1 \times 10^8$ W/cm² and $\tau_{pl} = 20$ ns generated in the Plasma Focus setup “Vikhr” are presented. It is shown that in the implemented mode of irradiation, the nature of the damage to the surface layer of the tested material depends on the state of the surface of the irradiated samples and the number of pulsed impacts of energy flows. The impact of pulsed irradiation on the polished surface of pseudoalloy samples leads to the appearance of extended copper drops on the tungsten surface and to the formation of many pores, which are observed both in Cu drops and in the W matrix. In addition, microcracks appear on the W surface, as well as islands of a copper film of arbitrary configuration. Repeated irradiation of samples of the studied material with an unpolished surface leads to the formation of chains of tungsten droplets located in the upper parts of extended ridges formed during grinding of the original samples. Bursting bubbles are also visible on the irradiated surface, which arose as a result of the boiling of copper inclusions and a copper film deposited on tungsten. Clusters of such bubbles are often localized along ridges on the tungsten surface. The results obtained are discussed using numerical calculations and analysis of the thermal effect on the considered pseudoalloy under pulsed irradiation.

Keywords: pulsed flows, deuterium plasma, deuterium ions, plasma focus, pseudoalloy, pores, microcracks.

УДК 666.3:666–492.2

ВЛИЯНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕЙ ДИСПЕРГИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ КЕРАМИКИ $(\text{Gd}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

© 2024 г. П. В. Карпюк^а, Л. В. Ермакова^{а, *}, В. В. Дубов^а, Д. Е. Лелекова^а, Р. Р. Сайфутяров^а, П. А. Жданов^а, М. С. Малозовская^а, И. Ю. Комендо^а, П. С. Соколов^{а, **}, А. Г. Бондарев^б, М. В. Коржик^б

^аНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

^бИнститут ядерных проблем Белорусского государственного университета, Минск, 220006 Беларусь

*e-mail: ermakova.lydiav@yandex.ru, ermakova_lv@nrcki.ru

**e-mail: sokolov-petr@yandex.ru, sokolov_ps@nrcki.ru

Поступила в редакцию 05.12.2023 г.

После доработки 04.02.2024 г.

Принята к публикации 04.02.2024 г.

Эфир фосфорной кислоты, типичный компонент диспергирующих добавок, влияет на функциональные свойства керамики $\text{Gd}_{1.494}\text{Y}_{1.494}\text{Ce}_{0.012}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$. В спеченной керамике остаточная концентрация фосфора может достигать до 40–70% от введенного количества. Примесь фосфора, находящаяся на поверхности частиц, ускоряет рост зерен при спекании и приводит к образованию вторичных фаз фосфатов редкоземельных элементов. С увеличением концентрации фосфора плотность и светопропускание керамики уменьшаются. Относительно небольшие количества фосфора могут улучшить люминесцентные свойства керамики, но большое количество увеличивает фосфоресценцию и снижает световыход сцинтилляций.

Ключевые слова: гранат, керамика, сцинтиллятор, 3D печать, фосфатный эфир.

DOI: 10.31857/S1028096024080156, **EDN:** EKLKIP

ВВЕДЕНИЕ

Легированные церием сложные оксиды со структурой граната (пространственная группа $Ia\bar{3}d$, № 230) представляют собой важный класс сцинтилляционных и люминесцентных неорганических материалов, которые широко используются в различных областях науки и техники, включая ядерную физику, медицину, досмотровые системы, твердотельные источники белого света [1–5]. Гранаты могут быть как в монокристаллическом, так и в поликристаллическом виде. Монокристаллы гранатов обычно выращивают на затравку из расплава. Этот процесс занимает длительное время, характеризуется низкой скоростью переработки сырья в кристаллическую массу и объективно накладывает ограничения на размеры и форму получаемого продукта. Кроме того, химический состав граната и допустимая концен-

трация наиболее часто используемых активаторных ионов церия и неодима при вытягивании из расплава лимитированы. Использование керамической технологии потенциально позволяет обойти указанные ограничения [2, 3, 5]. В то же время воспроизводимое получение керамики со структурой граната с высокими оптическими и сцинтилляционными характеристиками остается важной и актуальной технологической проблемой.

Высокоэффективные фосфорсодержащие диспергирующие добавки активно используют при приготовлении шликеров в современных керамических технологиях [6–12], в том числе суспензий для 3D печати методом стереолитографии [13–19]. Эфиры фосфорной кислоты и их соли обладают высокими смачивающими характеристиками относительно поверхности оксидных

порошков. За счет сильного химического взаимодействия функциональной фосфатной группы с поверхностью оксидной частицы улучшаются и стабилизируются свойства шликера. Это позволяет достичь высокой загрузки шликеров с приемлемыми реологическими и седиментационными свойствами. Так, например, описано успешное использование коммерческих диспергирующих добавок на основе эфиров фосфорных кислот различных марок DISPERBYK 111 [13–15], DISPERBYK 142 [16], DISPERBYK 145 [17], DISPERBYK 180 [14, 15, 18], BYK w9010 [19, 20] для приготовления высоконаполненных фотоотверждаемых суспензий на основе порошков стабилизированного ZrO_2 [13, 19], PMN–PZT [14, 16], Al_2O_3 [15, 17], мусковита [18] и гранатов различного состава [20].

Обычно в технологии получения керамики предполагают, что любые органические компоненты суспензий (связующие, пластификаторы, разжижители) практически полностью улетучиваются в ходе предварительной термической обработки. Тем не менее в ряде работ [6–12] на примере $BaTiO_3$ и некоторых иных сложных оксидов отмечено, что после стадии выжигания часть фосфора в составе эфиров может оставаться на поверхности порошков и затем входить в состав керамики, образуя отдельные фазы различного состава. Небольшие количества остаточного фосфора изменяют микроструктуру и диэлектрические свойства керамики [7, 8]. Иные примеры влияния фосфатных эфиров на функциональные свойства оксидной керамики в литературе не описаны. Таким образом, в настоящей работе впервые рассмотрено включение фосфора в состав диспергирующей добавки в керамику сложного оксида со структурой граната и систематически исследовано его влияние на микроструктуру, люминесцентные и сцинтилляционные свойства.

Таблица 1. Навески порошка GYAGG:Ce (850°C), диспергирующей добавки BYK w9010 и расчетная концентрация фосфора

Образец	GYAGG:Ce, г	BYK w9010, г	P, мас. %	P, мкг/м ²
0-850	2.97	—	—	—
1-850	2.96	0.039	0.051	10
2-850	2.94	0.155	0.205	40
3-850	2.91	0.615	0.817	159

Примечание. Согласно элементному анализу, содержание фосфора в BYK w9010 составляет 3.9 мас. % [19, 20]. Соотношение фосфора и порошка граната аналогично ранее изученному [22]. Удельная поверхность порошка GYAGG:Ce, измеренная методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), 52 м²/г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высокочистые порошки $Gd_{1.494}Y_{1.494}Ce_{0.012}Al_2Ga_3O_{12}$ (GYAGG:Ce) были синтезированы методом совместного осаждения смесевых азотнокислых растворов, содержащих расчетные количества Gd, Y, Al, Ga и Ce, в водном растворе бикарбоната аммония с последующей термообработкой осадков при температурах 850 и 1200°C на воздухе в течение 2 ч. Условия синтеза и использованные прекурсоры детально описаны в [20–22]. Соединения со структурой граната выбранного сложного состава находятся в фокусе внимания ученых и инженеров благодаря уникальному набору свойств: высокой плотности, отличным механическим характеристикам, высокой химической стабильности, высокой радиационной стойкости, высокому световыходу и быстрой кинетике сцинтилляций [1, 2, 4, 5, 22–24]. Удельная поверхность порошков, обработанных при 850 и 1200°C, оцененная методом капиллярной сорбции азота, составила 52.0 и 9.4 м²/г соответственно. Согласно рентгенофазовому анализу оба порошка состоят из целевой фазы граната с параметром решетки $a = 12.232(1) \text{ \AA}$.

Фосфор вводили в виде коммерческой диспергирующей добавки марки BYK w9010 в порошок граната, который измельчали в среде изопропилового спирта ОСЧ в шаровой планетарной мельнице Retsch PM 100. Условия помола детально описаны ранее [20, 21]. Навески порошка и диспергирующей добавки BYK w9010 (сложный эфир фосфорной кислоты) представлены в табл. 1 и 2. Образец 1 содержит церий и фосфор в мольном соотношении 1:1; состав 2 соответствует массовому соотношению церия и фосфора ~1:1. Диспергирующую добавку вносили в составы 1 и 2 в пропорции, эквивалентной пропорции, обычно используемой для приготовления фотоотверждаемых шликеров для 3D печати [13–20], а именно ~1–2 мг диспергирующей добавки на 1 м² по-

Таблица 2. Навески порошка GYAGG:Ce (1200°C), диспергирующей добавки ВУК w9010 и расчетная концентрация фосфора

Образец	GYAGG:Ce, г	ВУК w9010, г	P, мас. %	P, мкг/м ²
0-1200	2.91	—	—	—
1-1200	2.91	0.039	0.052	56
2-1200	2.92	0.154	0.205	219
3-1200	2.93	0.613	0.809	868

Примечание. Удельная поверхность порошка GYAGG:Ce измеренная методом БЭТ, 9.4 м²/г.

верхности порошка. Образец сравнения 0 диспергировали по той же методике, но без фосфорсодержащей добавки. После помола, согласно лазерной дифракции, распределение частиц по размерам порошков граната было мономодальным, $d_{50} \sim 1.5\text{--}3.0$ мкм.

Полученные суспензии сушили при 80°C до постоянной массы. Потом из порошков прессовали компакты диаметром 20 мм и толщиной ~1.5 мм при 64 МПа. Типичная плотность компактов порошков, обработанных при 850°C, составила ~30%, а порошков, обработанных при 1200°C, ~45% от теоретической плотности материала. Затем компакты выжигали в муфельной печи на воздухе по программе [22] и, наконец, спекали при температуре 1650°C в течение 2 ч в атмосфере кислорода в трубчатой печи [21].

Перед измерениями поверхность керамических образцов полировали с использованием шлифовальных кругов на основе карбида кремния с зернистостью от 50 до 3 мкм и алмазных суспензий Kemet Aquarol-M до толщины ~1 мм. Полированные образцы, предназначенные для растровой электронной микроскопии (РЭМ), дополнительно подвергались термическому травлению в течение 15 мин при 1200°C.

Плотность керамических образцов измеряли методом Архимеда в лотоксане при комнатной температуре. Погрешность данного метода можно оценить в 0.5%.

Микроструктуру керамики изучали с помощью РЭМ Jeol JSM-7100F. Изображения были получены в режимах детектирования вторичных и обратно рассеянных электронов. Для обеспечения электропроводности поверхности керамических образцов напыляли углерод. Локальный химический состав оценивали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Обработку РЭМ-изображений для определения средних размеров зерен и оценки количества

включений в керамике проводили с помощью программы ImageJ.

Концентрацию фосфора в керамике измеряли с использованием комплекса iCAP 6300 duo (Thermo Fisher Scientific, США) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Перед измерением керамику измельчали в щековой дробилке, полученный порошок (200 мкм) растворяли в особо чистой азотной кислоте в автоклаве при давлении 20 атм. Данные усредняли по результатам двух параллельных экспериментов.

Спектры фотolumинесценции измеряли на спектрофлуориметре Флюорат-02 Панорама (Lumex, Россия), возбуждение ксеноновой лампой. Спектр возбуждения снимали в интервале 300–500 нм (длина волны регистрации 525 нм), спектр испускания — в интервале длин волн 470–700 нм. Длина волны возбуждения 340 нм соответствует возбуждению межконфигурационного перехода $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d_1$ ионов Ce^{3+} . Полное пропускание керамических образцов в видимой области спектра (400–700 нм) определяли на спектрофотометре Specord Plus, оснащенный интегрирующей сферой. Все измерения выполняли при комнатной температуре.

Кинетику фотolumинесценции изучали при $\lambda_{\text{рег}} = 520$ нм на люминесцентном спектрометре FluoTime 250 (Picoquant, Германия) с использованием импульсного светодиодного источника возбуждения с длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм и длительностью импульса 200 пс. Технический световой выход отдельных образцов был измерен с использованием γ -источника ^{137}Cs (662 кэВ) путем сбора амплитудных спектров с помощью фотоумножителя XP2020. Падающие γ -кванты взаимодействуют со всем объемом образца, поэтому на положение пика фотопоглощения в спектрах влияет рассеяние сцинтилляционного света. Следовательно, величина технического светового выхода меньше, чем физиче-

ский световыход материала из-за уменьшенного коэффициента светосбора в полупрозрачном образце.

Тонкий приповерхностный слой образца (не более 10 мкм) поглощает α -частицы в материале. По этой причине измерение с α -частицами в геометрии 45° [24, 25] обеспечивает световыход сцинтилляций практически с поверхности образца, на которую не влияет рассеяние в объеме. Источник α -частиц (~ 5.5 МэВ, ^{241}Am) применяли для регистрации амплитудных спектров с помощью фотоумножителя ХР2020. В этих измерениях в качестве эталона использовали монокристалл YAG:Ce со шлифованной поверхностью, со световыходом 4100 фотон/МэВ при возбуждении α -частицами и 25000 фотон/МэВ при возбуждении γ -квантами.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показаны репрезентативные РЭМ-изображения шлифов керамики 2-850 и 2-1200. Образцы состоят преимущественно из зерен с габитусом граната с размерами 5-6 мкм и более мелких (~ 1 мкм) зерен неправильной, часто вытянутой формы, равномерно распределенных по поверхности шлифа. Состав матрицы, т.е. только зерна целевой фазы граната, без включения примесей: O — 60, Ga — 14, Al — 10, Y — 7.5, Gd — 7.4 ат. %, что хорошо соотносится с заложенным химическим составом.

Энергодисперсионный анализ показал, что примесные зерна содержат фосфор в высокой концентрации (до 10 мас. %), тогда как в остальных областях фосфор практически не обнаружен (не более 0.8 мас. %). Отметим, что состав при-

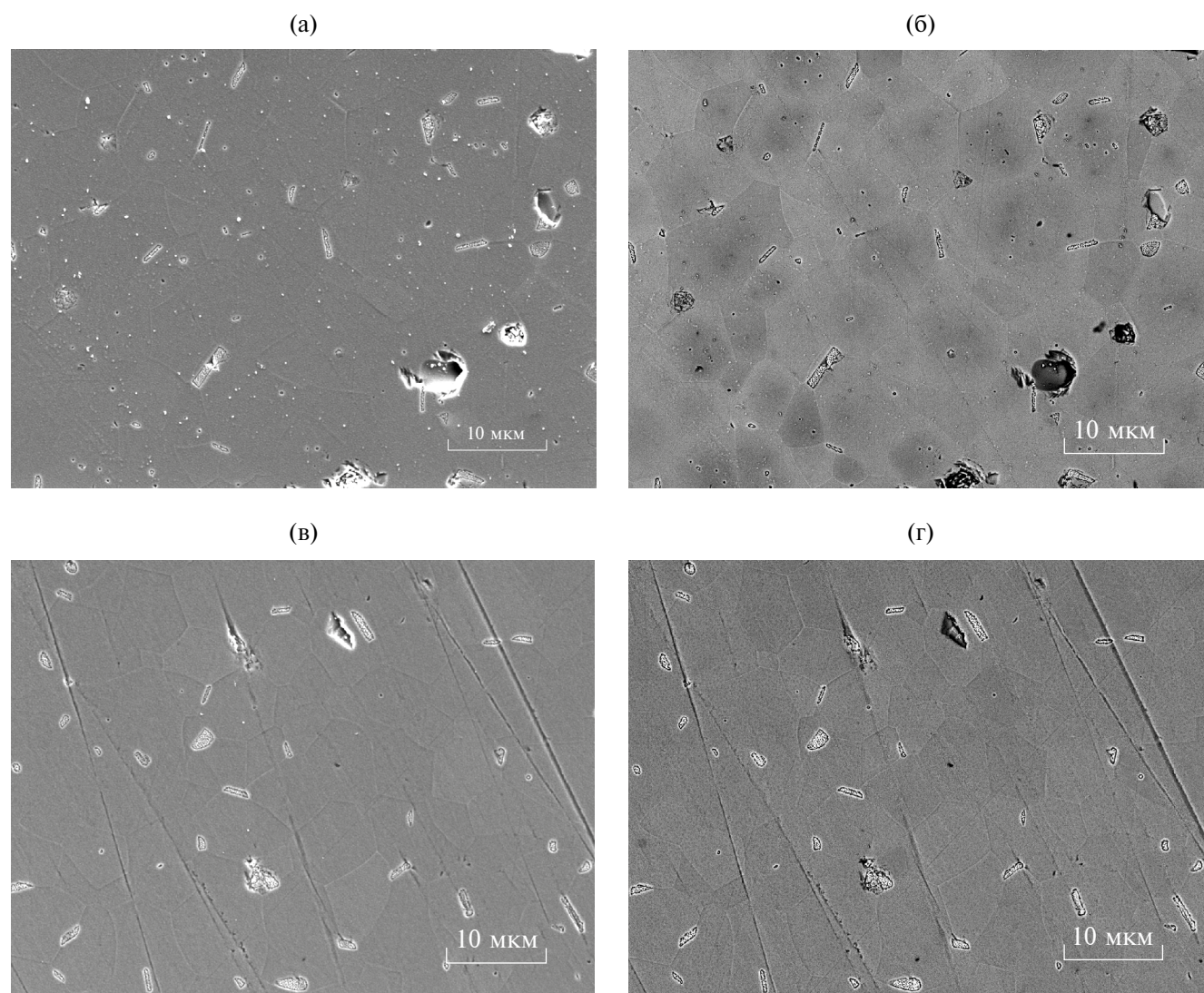


Рис. 1. РЭМ-изображения образцов 2-850 (а, б), 2-1200 (в, г) шлифов керамики GYAGG:Ce с остаточным фосфором из введенной диспергирующей добавки, полученные в режиме детектирования обратно рассеянных (а, в) и вторичных электронов (б, г).

месных зерен вариативен. Однако можно утверждать, что по сравнению с матрицей они обеднены алюминием и галлием, обогащены церием и гадолинием, содержание иттрия практически не изменяется. Кроме того, на поверхности шлифов образца 3-850 наблюдаются иные включения, которые можно идентифицировать как $(Al, Ga)_2O_3$ с незначительным содержанием иных элементов. На рентгеновских дифрактограммах керамики присутствуют отражения целевой фазы граната. Однако на дифрактограммах образцов с повышенным содержанием фосфора появляется единственный рефлекс крайне слабой интенсивности при $2\theta \sim 25.67^\circ$, который тяжело качественно интерпретировать. По-видимому, это обусловлено тем, что предел обнаружения низкосимметричных фаз методом дифракции относительно велик (до 5 об. %). Таким образом, согласно результатам электронной микроскопии состав примесных зерен — это фосфаты редкоземельных элементов.

Характеристики двух серий керамики, полученной из порошков, отожженных при 850 и 1200°C, представлены в табл. 3 и 4 соответственно. Порошок, обработанный при 1200°C, дает более плотную керамику при любом содержании фосфора. В обеих сериях с ростом содержания фосфора средний размер зерен керамики сначала возрастает (образцы 0, 1 и 2), затем падает в случае предельного содержания фосфора (образец 3). Ранее [26] было установлено, что в керамике граната $Gd_xCe_{0.03}Al_2Ga_3O_{12}$ с сильным недостатком Gd ($x = 2.89-2.93$) размер зерна около 5 мкм, тогда

как в случае состава, близкого к стехиометрическому ($x \geq 2.97$), средний размер зерна составляет около 1 мкм. В целом структура керамики как визуально, так и количественно весьма похожа на ранее описанную в [22].

Интересно отметить, что концентрация фосфора в керамике серии 850°C (табл. 3) выше, чем в керамике серии 1200°C (табл. 4). Это можно объяснить кинетическим фактором. Химическая активность и удельная поверхность порошка, обработанного при 850°C, выше, чем порошка аналогичного состава, но обработанного при 1200°C. В обеих сериях содержание остаточного фосфора относительно велико. В керамике остается до 40–70% исходного количества фосфора, введенного в виде диспергирующей добавки.

Фотолюминесцентные свойства керамики GYAGG:Ce с добавками фосфора представлены на рис. 2. Спектры фотолюминесценции и фотовозбуждения керамики имеют характерный вид для Ce^{3+} в матрице граната. Положение линий в спектрах люминесценции не зависит от концентрации фосфора, как было отмечено ранее [22]. Однако интенсивность люминесценции образцов керамики, полученных из порошка, отожженного при 850°C (рис. 2а) выше, чем порошка, отожженного при 1200°C (рис. 2б). Для обеих серий наблюдается рост интенсивности фотолюминесценции с увеличением содержания фосфора. Отметим, что интенсивность фотолюминесценции зависит не только от состава керамики, но и от ее светопропускания, которое сильно падает с ростом

Таблица 3. Характеристики образцов керамики GYAGG:Ce из порошков, отожженных при 850°C

Образец	0-850	1-850	2-850	3-850
Плотность, %	99.9	99.8	98.8	97.0
Содержание фосфора, мас. %	—	0.034	0.14	0.55
Средний размер зерна, мкм	2.8(4)	3.85(2)	5.8(8)	2.4(1)
Доля включений, %	0.08	1.22	2.8	13.1

Примечание. Под включениями понимают сумму иных фаз (кроме граната) и пор. Доля пор во всех образцах обычно не превышает 0.1%.

Таблица 4. Характеристики образцов керамики GYAGG:Ce из порошков, отожженных при 1200°C

Образец	0-1200	1-1200	2-1200	3-1200
Плотность, %	100	99.5	99.0	98.6
Содержание фосфора, мас. %	—	0.024	0.070	0.44
Средний размер зерна, мкм	2.14(6)	4.28(2)	5.0(5)	—
Доля включений, %	0.06	0.42	2.0	—

содержания фосфора. Непрозрачные (хорошо рассеивающие) образцы обычно дают большую интенсивность.

Технический световыход при регистрации γ -излучения с использованием керамических образцов GYAGG:Ce коррелирует с их прозрачно-

стью (рис. 3). Наблюдается явное ухудшение световыхода с уменьшением коэффициента пропускания (с увеличением содержания фосфора). Похожее поведение было замечено ранее в [22]. Оптическая прозрачность образцов керамики из порошка, предварительно обработанного при 1200°C, в целом выше (рис. 3б).

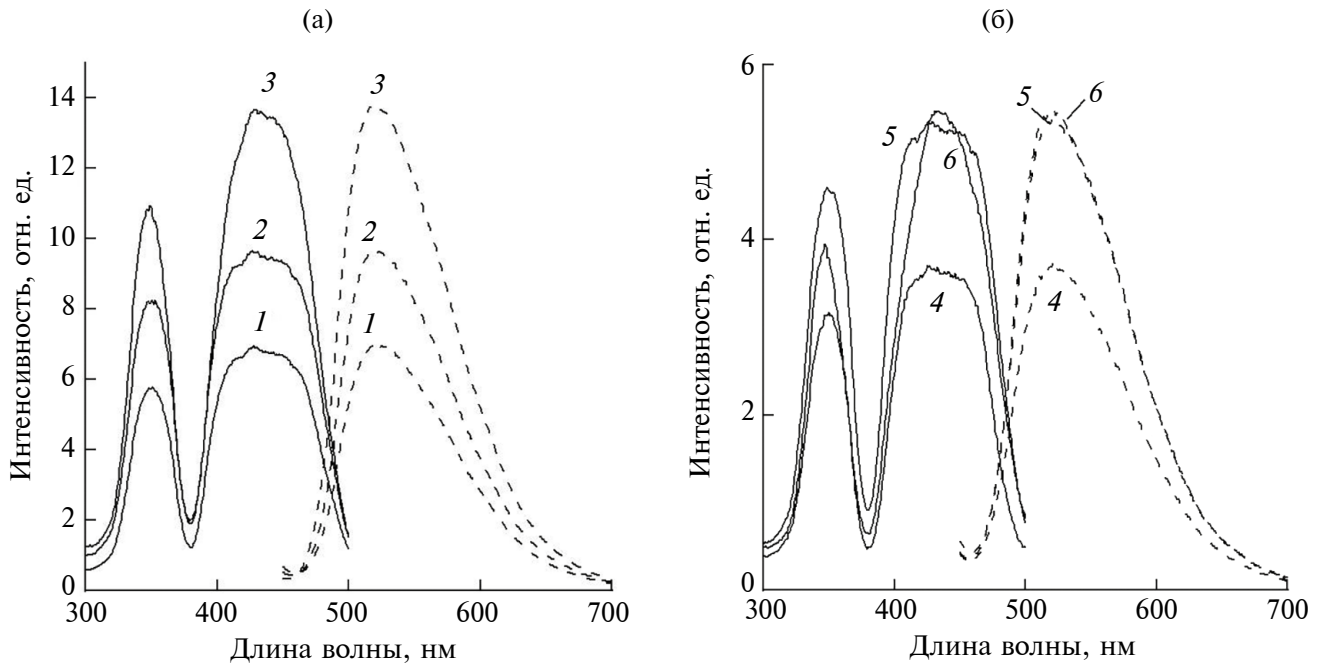


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм) (штриховые линии) и спектры возбуждения фотолюминесценции ($\lambda_{\text{рег}} = 520$ нм) (сплошные линии) керамики GYAGG:Ce: а — образцы 0-850 (1), 1-850 (2), 2-850 (3); б — образцы 0-1200 (4), 1-1200 (5), 2-1200 (6).

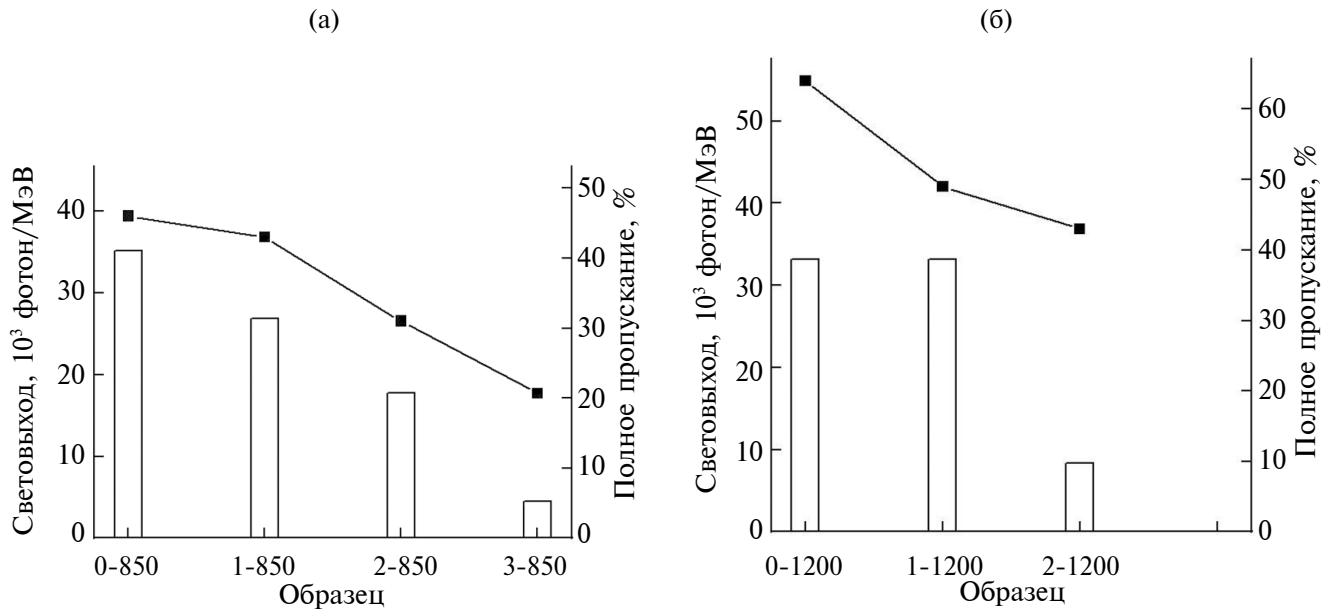


Рис. 3. Световыход (диаграмма), измеренный под действием γ -квантов, и оптическое пропускание (кривая) на длине волны 520 нм керамики GYAGG:Ce с различной концентрацией фосфора, полученной из порошка, отожженного при 850 (а) и 1200°C (б).

На рис. 4 представлены амплитудные спектры образцов, измеренные при возбуждении α -частицами. Положение пика полного поглощения α -частиц коррелирует со световыходом сцинтилляций. Положения пиков полного поглощения в каналах детектора следующие: эталон YAG:Ce (208); 0-850 (313); 1-850 (400); 2-850 (422); и 0-1200 (195); 2-1200 (194). Таким образом, световыход плавно увеличивается при возбуждении α -частицами с ростом концентрации фосфора в серии с порошком, обработанным при 850°C (рис. 4а). В то же время можно констатировать сложное немонокотное поведение для серии керамики, полученной из порошка, отожженного при 1200°C (рис. 4б).

Кинетика фотолюминесценции образцов разных серий представлена на рис. 5 для сравнения. Полученные кривые затухания фотолюминесценции могут быть описаны суммой трех экспонент, соответствующих отдельным временам затухания компонент (τ_i , $i = 1, 2, 3$) и их вкладу (P_i , $i = 1, 2, 3$) (табл. 5). Затем на основе полученных данных было рассчитано эффективное время затухания люминесценции ($\langle\tau\rangle$) по формуле:

$$\langle\tau\rangle = \tau_1 P_1 / 100 + \tau_2 P_2 / 100 + \tau_3 P_3 / 100.$$

Несмотря на то что образцы 2-850 и 2-1200 визуально проявляют фосфоресценцию во временном интервале 1 мкс, эффективное время затухания их люминесценции не отличается

от эффективного времени затухания остальных образцов и составляет ~60 нс.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее [22] был экспериментально установлен факт, что дигидрофосфат аммония, вводимый в исходный гидроксокарбонатный осадок, химически связывает часть редкоземельных элементов в фосфаты при последующей термообработке смесей. По-видимому, образование фосфатов термодинамически выгоднее, чем фазы граната при их одновременном формировании.

В настоящей работе было установлено принципиально иное явление. Уже сформированная фаза граната в порошке GYAGG:Ce при взаимодействии с продуктами термического разложения эфиров фосфорных кислот (коммерческой диспергирующей добавки ВУК w9010) образует примесные фазы, содержащие фосфор, гадолиний, церий и, возможно, иттрий. Вероятно, химическое сродство оксидных соединений фосфора к редкоземельным элементам настолько сильное, что происходит обеднение фазы граната, и формируются соответствующие примесные фосфаты. Можно полагать, что введение в реакционные смеси избыточного (сверхстехиометрического) количества Y_2O_3 и/или Gd_2O_3 сможет частично нивелировать фактор потери редкоземельных элементов в фазе граната при использовании эфиров фосфорных кислот. Но данная гипотеза, безусловно, требует своей отдельной проверки.

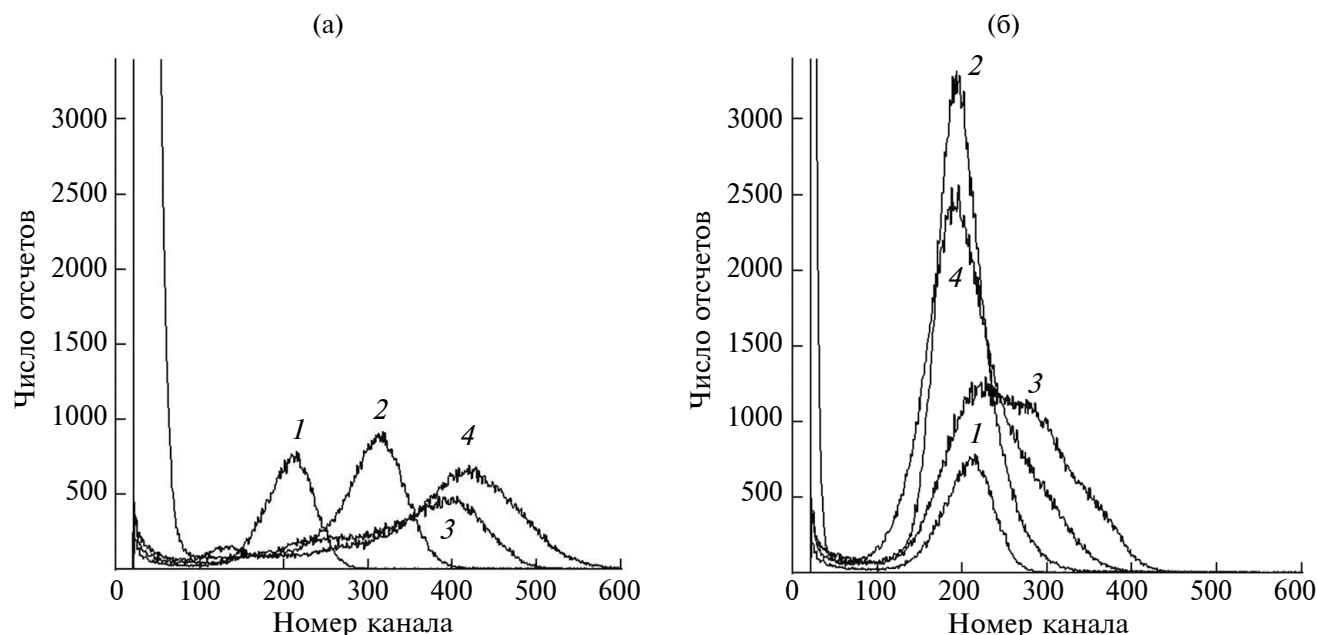


Рис. 4. Амплитудные спектры эталонных образцов YAG:Ce (1) и керамики GYAGG:Ce, измеренные под действием α -частиц: а — образцы 0-850 (2), 1-850 (3), 2-850 (4); б — образцы 0-1200 (2), 1-1200 (3), 2-1200 (4).

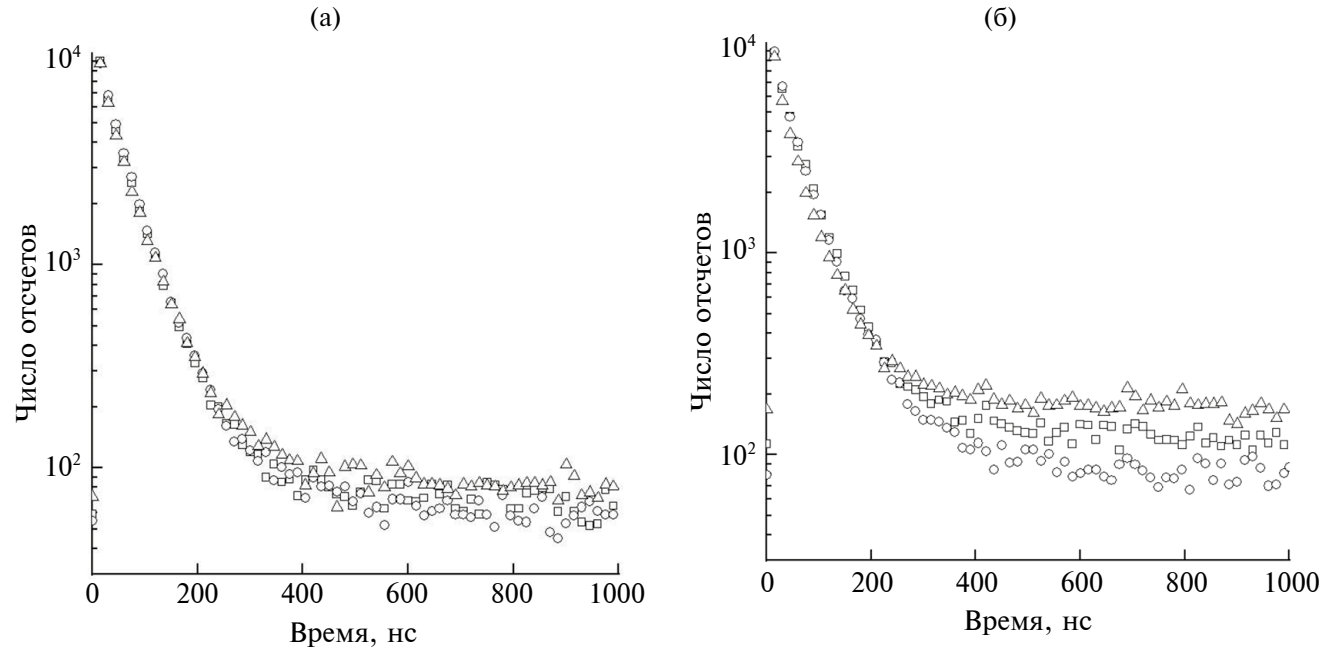


Рис. 5. Кинетика фотолюминесценции керамики GYAGG:Ce при $\lambda_{\text{рег}} = 520$ нм и возбуждении $\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм: а — образцы 0-850 (квадрат), 1-850 (круг), 2-850 (треугольник); б — образцы 0-1200 (квадрат), 1-1200 (круг), 2-1200 (треугольник).

Таблица 5. Времена затухания фотолюминесценции (τ) и их вклад (P) для керамических образцов GYAGG:Ce с разным содержанием фосфора

Образец	τ_1 , нс	P_1 , %	τ_2 , нс	P_2 , %	τ_3 , нс	P_3 , %	$\langle \tau \rangle$, нс
0-850	21.1	7.8	51.4	86.4	240.0	5.8	60.0
1-850	23.2	9.4	53.5	84.4	288.0	6.3	65.5
2-850	16.4	6.3	49.9	83.7	191.0	10.0	61.9
0-1200	22.4	8.1	53.9	83.3	230.0	8.6	66.5
1-1200	23.0	10.2	54.7	81.8	224.0	8.0	65.0
2-1200	15.1	9.0	47.5	80.5	162.0	10.6	56.8

ВЫВОДЫ

Относительная плотность и полное пропускание керамических образцов GYAGG:Ce падает со 100 до 97% и с 64 до 21% соответственно с увеличением концентрации фосфора. Интенсивность фотолюминесценции растет с увеличением содержания фосфора. Несмотря на заметную и усиливающуюся фосфоресценцию, эффективное время затухания люминесценции не меняется и остается ~60 нс. Световой выход при измерении с использованием γ -квантов с энергией 662 кэВ заметно падает в обеих температурных сериях. А при регистрации сцинтилляции поверхности образца при возбуждении α -источником в случае температурной серии “850°С” световой

несколько возрастает, а в случае серии “1200°С” остается практически постоянным с увеличением доли фосфора в керамике.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез и обработка порошков $(\text{Gd}, \text{Y})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$, а также изготовление керамики на их основе выполнены за счет гранта № 22-13-00172 Российского научного фонда (<https://rscf.ru/project/22-13-00172/>) в НИЦ “Курчатовский Институт”. Измерения сцинтилляционных свойств полученных керамических материалов проводили в Институте ядерных проблем БГУ. Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП

“Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ Курчатовский институт” при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение № 075-15-2023-370 от 22.02.2023).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhu D., Nikl M., Chewpraditkul W., Li J. // J. Adv. Ceram. 2022. V. 11. № 12. P. 1825. <https://doi.org/10.1007/s40145-022-0660-9>
2. Lecoq P., Gektin A., Korzhik M. Inorganic Scintillators for Detector Systems. Physical Principles and Crystal Engineering. Series: Particle Acceleration and Detection. Berlin, Heidelberg: Springer, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-45522-8>
3. Bettes B., Xie Y. // Mater. Res. Lett. 2023. V. 11. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2109441>
4. Smyslova V., Kuznetsova D., Bondarav A., Karpyuk P., Korzhik M., Komendo I., Pustovarov V., Retivov V., Tavrunov D. // Photonics. 2023. V. 10. № 10. P. 603. <https://doi.org/10.3390/photonics10050603>
5. Retivov V., Dubov V., Komendo I., Karpyuk P., Kuznetsova D., Sokolov P., Talochka Y., Korzhik M. // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 23. P. 4295. <https://doi.org/10.3390/nano12234295>
6. Hsiue G.H., Chu L.W., Lin I.N. // Colloid Surface. A. 2007. V. 294. № 1–3. P. 212. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.08.013>
7. Caballero A.C., Fernandez J.F., Moure C., Duran P. // Mat. Res. Bull. 1997. V. 32. № 2. P. 221. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(96\)00179-1](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(96)00179-1)
8. Caballero A.C., Fernandez J.F., Moure C., Duran P. // Mater. Lett. 1998. V. 35. № 1–2. P. 72. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(97\)00226-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(97)00226-7)
9. Caballero A.C., Villegas M., Fernandez J.F., Moure C., Duran P., Florian P., Coutures J.P. // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. V. 19. № 6–7. P. 979. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00357-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00357-4)
10. Caballero A.C., Fernandez J.F., Villegas M., Moure C., Duran P., Florian P., Coutures J.P. // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 83. № 6. P. 1499. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01417.x>
11. Wang X.-H., Gui Z.-L., Li L.-T. // Mater. Chem. Phys. 1998. V. 55. № 3. P. 193. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00120-5)
12. Celi L.A., Caballero A.C., Villegas M., Eiras J.A., Moure C., Fernandez J.F. // Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio. 2001. V. 40. № 2. P. 119. <https://doi.org/10.3989/cyv.2001.v40.i2.752>
13. De Camargo I.L., Erbereli R., Fortulan C.A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 14. P. 7182. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.005>
14. Chang S.-M., Hur S., Park J., Lee D.-G., Shin J., Kim H.S., Song S.E., Baik J.M., Kim M., Song H.-C., Kang C.-Y. // Addit. Manuf. 2023. V. 67. P. 103470. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103470>
15. Kim J., Choi Y.J., Gal C.W., Park H., Yoon S.-Y., Yun H.-S. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2021. V. 19. № 2. P. 968. <https://doi.org/10.1111/ijac.13965>
16. Kim I., Kim S., Andreu A., Kim J.-H., Yoon Y.-L. // Addit. Manuf. 2022. V. 52. P. 102659. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102659>
17. Kovacev N., Li S., Li W., Zeraati-Rezaei S., Tsolakis A., Essa K. // Aerospace. 2022. V. 9. № 5. P. 255. <https://doi.org/10.3390/aerospace9050255>
18. Zhang S., Sutejo I.A., Kim J., Choi Y.J., Gal C.W., Yun H. // Ceramics. 2022. V. 5. № 3. P. 562. <https://doi.org/10.3390/ceramics5030042>
19. Ермакова Л.В., Кузнецова Д.Е., Смыслова В.Г., Соколов П.С., Досовицкий Г.А., Чижевская С.В. // Новые огнеупоры. 2022. № 10. С. 45. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2022-10-45-50>
20. Ermakova L.V., Dubov V.V., Saifutayarov R.R., Kuznetsova D.E., Malozovskaya M.S., Karpyuk P.V., Dosovitskiy G.A., Sokolov P.S. // Ceramics. 2023. V. 6. № 1. P. 43. <https://doi.org/10.3390/ceramics6010004>
21. Dubov D., Gogoleva M., Saifutayarov R., Kucherov O., Korzhik M., Kuznetsova D., Komendo I., Sokolov P. // Photonics. 2023. V. 10. № 1. P. 54. <https://doi.org/10.3390/photonics10010054>
22. Ermakova L.V., Smyslova V.G., Dubov V.V., Kuznetsova D.E., Malozovskaya M.S., Saifutayarov R.R., Karpyuk P.V., Sokolov P.S., Komendo I.Yu., Bondarav A.G., Mechinsky V.A., Korzhik M.V. // Ceramics. 2023. V. 6. № 3. P. 1478. <https://doi.org/10.3390/ceramics6030091>
23. Korzhik M., Borisevich A., Fedorov A., Gordienko E., Karpyuk P., Dubov V., Sokolov P., Mikhlin A., Dosovitskiy G., Mechinsky V., Kozlov D., Uglov V. // J. Lumin. 2021. V. 234. P. 117933. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.117933>
24. Gordienko E., Fedorov A., Radiuk E., Mechinsky V., Dosovitskiy G., Vashchenkova E., Kuznetsova D., Retivov V., Dosovitskiy A., Korjik M., Sandu R. // Opt. Mater. 2018. V. 78. P. 312. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.02.045>
25. Федоров А.А., Дубов В.В., Ермакова Л.В., Бондарев А.Г., Карпюк П.В., Коржик М.В., Кузнецова Д.Е., Мечинский В.А., Смыслова В.Г., Досовицкий Г.А., Соколов П.С. // Приборы и техника эксперимента. 2023. № 2. С. 52. <https://doi.org/10.31857/S0032816223010159>
26. Retivov V., Dubov V., Kuznetsova D., Ismagulov A., Korzhik M. // J. Rare Earth. 2023. V. 41. № 12. P. 1911. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.09.018>

Effect of Phosphorus-Containing Dispersant on the Microstructure and Optical Properties of Scintillation Ceramic (Gd, Y)₃(Al, Ga)₅O₁₂:Ce with Garnet Structure

P. V. Karpyuk¹, L. V. Ermakova^{1,*}, V. V. Dubov¹, D. E. Lelekova¹,
R. R. Saifutyarov¹, P. A. Zhdanov¹, M. S. Malozovskaya¹, I. Yu. Komendo¹,
P. S. Sokolov^{1,**}, A. G. Bondarau², M. V. Korzhik²

¹National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

²Institute for Nuclear Problems, Belarus State University, Minsk, 220030 Belarus

*e-mail: ermakova.lydiav@yandex.ru, ermakova_lv@nrcki.ru

**e-mail: sokolov-petr@yandex.ru, sokolov_ps@nrcki.ru

Phosphoric acid ester, a typical component of commercial dispersants, affects the functional properties of Gd_{1.494}Y_{1.494}Ce_{0.012}Al₂Ga₃O₁₂ ceramics. In sintered ceramics, the residual phosphorus can reach up to 40–70% of the introduced amount. The admixture of phosphorus located on the surfaces of the particles activates the grain growth during sintering and leads to the formation of secondary phases of rare-earth phosphates. With increasing phosphorus concentration, the density and optical transmittance of ceramics decrease. Relatively small amount of phosphorus can improve the luminescence properties of ceramics, but large amounts can increase phosphorescence and reduce the scintillation light yield.

Keywords: garnet, ceramics, scintillator, 3D printing, phosphoric acid ester.