

Номер 4

ISSN 1028-0960

Апрель 2023



ПОВЕРХНОСТЬ

*Рентгеновские, синхротронные
и нейтронные исследования*

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Номер 4, 2023

Тонкослойные гетероструктуры InAlPSbAs/InAs: кинетика роста, морфология и структура <i>Л. С. Лунин, М. Л. Лунина, Д. Л. Алфимова, А. С. Пащенко, О. С. Пащенко, А. В. Донская</i>	3
Ионно-лучевая модификация поверхности углеродных волокон <i>Н. Н. Андрианова, А. М. Борисов, Е. С. Машкова, М. А. Овчинников, И. В. Суминов</i>	10
Исследование термобарьерных покрытий системы Y–Al–O с помощью синхротронного излучения <i>А. Ю. Назаров, Э. Л. Варданян, А. А. Маслов, А. А. Николаев, К. Н. Рамазанов, А. М. Хусаинова, А. Н. Шмаков</i>	25
Изучение температурного эффекта в водных растворах трисилоксановых поверхностно-активных веществ на границе раздела с оксидом титана методом нейтронной рефлектометрии <i>И. В. Гапон, М. О. Кузьменко, М. В. Авдеев, Н. А. Иванова</i>	30
Новые возможности измерения отношения аксиальной и векторной констант слабого взаимодействия <i>А. П. Серебров, О. М. Жеребцов, Г. Н. Ключников, А. О. Коптюхов, А. Р. Мороз, А. Н. Мурашкин, А. К. Фомин</i>	35
Магнитная структура сверхрешеток Dy–Co вблизи температуры компенсации <i>М. В. Макарова, Е. А. Кравцов, В. В. Проглядо, И. А. Субботин, Э. М. Пашаев, Д. Холин, Ю. Н. Хайдуков</i>	50
Некоторые вопросы отладки программного обеспечения для сбора и предварительной обработки данных нейтронного детектора на основе двух кольцевых буферов <i>М. А. Голубев, А. О. Полюшкин, В. А. Соловей</i>	55
Наноразмерная структура положительных электродов для литий-ионных аккумуляторов с добавками на основе графена по данным малоуглового рассеяния нейтронов <i>М. Ердаулетов, М. В. Авдеев, А. А. Томчук, Ф. С. Напольский, Д. М. Джансейтов, В. А. Кривченко</i>	61
Прототип двухкоординатного позиционно-чувствительного детектора на основе сцинтиллятора ${}^6\text{LiF/ZnS(Ag)}$ <i>М. М. Подлесный, В. М. Милков, А. А. Богдзель, В. И. Боднарчук, А. А. Хассан</i>	67
Моделирование оптических параметров сцинтилляционных позиционно-чувствительных детекторов с органическим световодом <i>Д. Н. Трунов, В. Н. Марин, Р. А. Садыков, Е. В. Алтынбаев, Т. И. Глушкова</i>	71
Рефрижератор ${}^3\text{He}$ на основе охлаждения криокулером замкнутого цикла <i>А. Н. Черников</i>	77
Исследование кристаллической структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в диапазоне давлений 0–5.9 ГПа <i>К. А. Чебышев, В. А. Турченко, С. Е. Кичанов</i>	83
Кристаллографическая текстура и функциональные свойства порошковых титановых сплавов после термомеханической обработки <i>Г. В. Маркова, Т. И. Иванкина, Д. М. Левин, С. С. Володько</i>	90
Кильватерный потенциал — механизм распыления атомов металлической поверхности <i>Н. П. Калашиников</i>	97
Состав и структура ГЦК-структурированных высокоэнтропийных сплавов, облученных ионами гелия <i>В. В. Углов, И. А. Иванов, С. В. Злоцкий, Н. А. Степанюк, А. Е. Рыскулов, А. Л. Козловский, А. Е. Курахмедов, М. В. Колобердин, А. Д. Сапар, Е. О. Унгарбаев, К. Джин</i>	101
Фокусированные ионные пучки и комплементарные методы в изучении процесса серебрения древних римских монет <i>Е. А. Созонтов, Э. А. Грешиников, И. Н. Трунькин, А. С. Пахунов, Л. И. Говор, В. А. Куркин</i>	107

Contents

No. 4, 2023

Thin-Layer InAlPSbAs/InAs Heterostructures: Growth Kinetics, Morphology, Structure <i>L. S. Lunin, M. L. Lunina, D. L. Alfimova, A. S. Pashchenko, O. S. Pashchenko, A. V. Donskaya</i>	3
Ion-Beam Surface Modification of Carbon Fibers <i>N. N. Andrianova, A. M. Borisov, E. S. Mashkova, M. A. Ovchinnikov, I. V. Suminov</i>	10
Investigation of the Thermo Barrier Coatings of the Y–Al–O System Using Synchrotron Radiation <i>A. Yu. Nazarov, E. L. Vardanyan, A. A. Maslov, A. A. Nikolaev, K. N. Ramazanov, A. M. Khusainova, A. N. Shmakov</i>	25
Study of Temperature Effect in Aqueous Solutions of Trisiloxane Surfactants at the Interface with Titanium Oxide by Neutron Reflectometry <i>I. V. Gapon, M. O. Kuzmenko, M. V. Avdeev, N. A. Ivanova</i>	30
New Possibilities for Measuring the Ratio of the Axial and Vector Weak Interaction Constants <i>A. P. Serebrov, O. M. Zhrebtsov, G. N. Klyushnikov, A. O. Koptukhov, A. R. Moroz, A. N. Murashkin, A. K. Fomin</i>	35
Magnetic Structure of Dy–Co Superlattice near the Compensation Temperature <i>M. V. Makarova, E. A. Kravtsov, V. V. Proglyado, I. A. Subbotin, E. M. Pashaev, D. Kholin, Yu. N. Khaydukov</i>	50
Debugging Software for Data Acquisition and Processing for a Neutron Detector with an Architecture of Two Circular-Buffers <i>M. A. Golubev, A. O. Polyushkin, V. A. Solovei</i>	55
Nanoscale Structure of Positive Electrodes for Lithium-Ion Batteries with Graphene-Based Additives according to Small-Angle Neutron Scattering <i>M. Yerdauletov, M. V. Avdeev, A. A. Tomchuk, F. S. Napolskiy, D. M. Djanseitov, V. A. Krivchenko</i>	61
Prototype of a Two-Coordinate Position-Sensitive Detector Based on a $^6\text{LiF}/\text{ZnS}(\text{Ag})$ Scintillator <i>M. M. Podlesnyy, V. M. Milkov, A. A. Bogdzal, V. I. Bodnarchuk, A. A. Hassan</i>	67
Simulation of Optical Parameters of Scintillation Position-Sensitive Detectors with Organic Light Guide <i>D. N. Trunov, V. N. Marin, R. A. Sadykov, E. V. Altynbaev, T. I. Glushkova</i>	71
^3He Refrigerator Based on Closed Cycle Cryocooler Cooling <i>A. N. Chernikov</i>	77
Investigation of the Crystal Structure of $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ in the Pressure Range 0–5.9 GPa <i>K. A. Chebyshev, V. A. Turchenko, S. E. Kichanov</i>	83
Crystallographic Texture and Functional Properties of Powder Titanium Alloys after Thermomechanical Treatment <i>G. V. Markova, T. I. Ivankina, D. M. Levin, S. S. Volodko</i>	90
Sputtering of Metal Atoms with the Wake Potential Excited by an Electron Beam <i>N. P. Kalashnikov</i>	97
Composition and Structure of FCC-Structured High Entropy Alloys, Irradiated with Helium Ions <i>V. V. Uglov, I. A. Ivanov, S. V. Zlotski, N. A. Stepanjuk, A. E. Ryskulov, A. L. Kozlovski, A. E. Kurahmedov, M. V. Koloberdin, A. D. Sapar, E. O. Ungarbaev, K. Jin</i>	101
Focused Ion Beams and Complementary Techniques for Study of the Silvering of Ancient Roman Coins <i>E. A. Sozontov, E. A. Greshnikov, I. N. Trun'kin, A. S. Pakhunov, L. I. Govor, V. A. Kurkin</i>	107

УДК 621.538.9

ТОНКОСЛОЙНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ InAlPSbAs/InAs: КИНЕТИКА РОСТА, МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРА

© 2023 г. Л. С. Лунин^а, *, М. Л. Лунина^а, Д. Л. Алфимова^а,
А. С. Пашенко^а, О. С. Пашенко^а, А. В. Донская^а

^аЮжный Научный Центр РАН, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: lunin_ls@mail.ru

Поступила в редакцию 22.06.2022 г.

После доработки 17.08.2022 г.

Принята к публикации 17.08.2022 г.

Обсуждены результаты выращивания тонкослойных гетероструктур твердого раствора InPSbAs/InAs методом зонной перекристаллизации градиентом температуры. В рамках модели регулярных растворов проведен анализ гетерофазных равновесий в системе In-Al-P-Sb-As. Исследована кинетика роста в зависимости от толщины жидкой фазы (l), концентрации компонентов в ней, температуры подложки (T) и градиента температур (G). Исследованы режимы роста и проведен анализ на предмет спиновидных распадов твердых растворов. Показано, что существенное влияние на кинетику роста оказывают температура подложки и градиент температуры. Методом оже-спектроскопии изучены профили распределения компонентов твердого раствора InAlPSbAs по глубине и показаны преимущества использования подпитки жидкой фазы для получения слоев постоянного состава. Исследовано структурное совершенство твердых растворов InAlPSbAs на подложке InAs. Установлено, что наименьшее значение полной ширины на половине максимума линий качания дифракционного отражения слоев достигается при $T < 873$ К, $G < 20$ К/см, и толщине жидкой зоны $80 < l < 120$ мкм. Методами сканирующей зондовой микроскопии исследована морфология поверхности твердых растворов InAlPSbAs на InAs. Показано, что при $T < 873$ К, $G < 20$ К/см, и толщине жидкой зоны $80 < l < 120$ мкм среднеквадратичная шероховатость поверхности не превышает 1 нм.

Ключевые слова: зонная перекристаллизация, градиент температуры, гетероструктура, поверхность, морфология, период решетки, кривые дифракционного отражения.

DOI: 10.31857/S1028096023040118, EDN: KBYUSF

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к гетероструктурам, полученным из многокомпонентных твердых растворов, выращенных на основе соединений типа $A^{III}B^V$, объясняется их перспективностью применения для приборов инфракрасной оптоэлектроники [1–14]. Использование таких гетероструктур для лазеров и фотоприемников видимого и ИК диапазонов предъявляет повышенные требования к их структурному совершенству и стабильности [15, 16]. По этой причине пятикомпонентные гетероструктуры соединений типа $A^{III}B^V$ являются перспективными материалами для приборов ИК-оптоэлектроники, так как становится возможным независимо управлять шириной запрещенной зоны и периодом кристаллической решетки [17]. К таким гетероструктурам, в частности, относятся InAlPSbAs/InAs. Однако получение таких гетероструктур сопряжено с рядом трудностей: наличие обширных областей спиновидного распада, узкий коридор значений переохлаждения, необхо-

димого для эпитаксиального роста из жидкой фазы, вероятность формирования нестехиометрических составов и т.д. [15].

В связи с этим актуальной проблемой является применение новых методов выращивания многокомпонентных гетероструктур. Одним из таких методов получения полупроводниковых гетероструктур является зонная перекристаллизация градиентом температуры [15–17].

Целью настоящей работы являлось выращивание тонкослойных гетероструктур InAlPSbAs/InAs методом зонной перекристаллизации градиентом температуры и исследование кинетики роста, морфологии поверхности, структурного совершенства.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для выращивания гетероструктур InAlPSbAs/InAs необходимо провести теоретический анализ их устойчивости к спиновидному распаду, который проявляется в распаде многокомпонентного

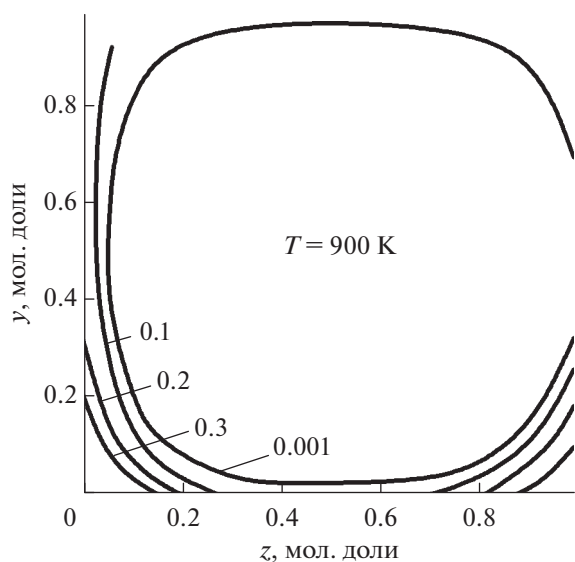


Рис. 1. Концентрационные зависимости области спинодального распада твердого раствора InAlPSbAs на подложке InAs. Цифрами на графике указана концентрация фосфора x , мол. доли.

твердого раствора на компоненты при кристаллизации. Расчет областей спинодального распада был проведен по методике, описанной нами ранее [15, 17]. На рис. 1 приведены области спинодального распада без учета влияния упругих напряжений на границе раздела между слоем InAlPSbAs и подложкой InAs. Область спинодального распада в данной гетероструктуре весьма обширная и существенно расширяется с увеличением концентрации фосфора в слое твердого раствора. Следует заметить, что линии спинодали, представленные на рис. 1, соответствуют изопериодному (подложке) составу твердого раствора InAlPSbAs.

Расчеты параметров пятикомпонентных твердых растворов InAlPSbAs таких составов, при которых слой твердого раствора согласован с подложкой InAs по постоянной решетки (a) проведены по уравнениям работы [17] и представлены в табл. 1.

Таблица 1. Области согласования по a твердого раствора $\text{In}_z\text{Al}_{1-z}\text{P}_x\text{Sb}_y\text{As}_{1-x-y}$ с подложкой InAs ($z_{\min} = 0$)

x	$z_{\max}$		x	$z_{\max}$	
	5%	20%		5%	20%
0.0	1.00	1.00	0.5	0.10	0.90
0.1	0.85	1.00	0.6	0.05	0.85
0.2	0.65	1.00	0.7	0.00	0.80
0.3	0.45	1.00	0.8	0.00	0.75
0.4	0.25	0.95	1.0	0.00	0.60

Из табл. 1 видно, что наилучшего согласования по a можно достичь при малых концентрациях фосфора. С увеличением концентрации фосфора в твердом растворе изопериодические линии смещаются в сторону уменьшения концентрации Sb (рис. 1). Анализ данных табл. 1 и рис. 1 показывает, что наиболее подходящими являются составы $\text{In}_z\text{Al}_{1-z}\text{P}_x\text{Sb}_y\text{As}_{1-x-y}$ с малым содержанием фосфора $x < 0.3$ и содержанием индия $z > 0.7$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гетероструктуры InAlPSbAs/InAs получали методом зонной перекристаллизации градиентом температуры, суть которого заключается в последовательной перекристаллизации исходной матрицы (источника), диффузии компонентов в расплаве (жидкой зоне толщиной l) к подложке под действием градиента температуры и их кристаллизации на ней. Подложкой служили пластины из арсенида индия, ориентированные плоскостью (100), n -типа проводимости с концентрацией носителей $2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, жидкая зона представляла собой раствор-расплав (Al, In, P, Sb, As). В качестве источника применяли предварительно синтезированные поликристаллы.

Процесс зонной перекристаллизации градиентом температуры проводили на базе промышленной установки «Радуга» с помещенной в рабочей зоне графитовой кассетой для двенадцати образцов. С целью предотвращения окисления и разложения пластин соединений типа $A^{III}B^V$ рабочую камеру, предварительно откачанную до 10^{-3} Па, заполняли водородом, очищенным пропусканием через палладиевый фильтр под давлением порядка 0.5 Па. Температуру контролировали с помощью автоматизированного комплекса управления температурными режимами с применением ЭВМ.

Для выращивания гетероструктур InAlPSbAs/InAs выбран интервал температур 723–973 К. Выбор сделан в результате исследования температур ликвидуса для каждого отдельного состава с помощью установки визуально-термического анализа [15].

Исходя из предварительного анализа диаграмм фазовых равновесий системы InAlPSbAs–InAs определяли состав жидкой фазы, необходимый для получения эпитаксиальных слоев твердых растворов $\text{In}_z\text{Al}_{1-z}\text{P}_x\text{Sb}_y\text{As}_{1-x-y}$ с тем же периодом решетки, что и подложка InAs, были получены в области составов: $0.01 \leq x \leq 0.3$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.7 \leq z \leq 1.0$ при температуре подложки около 873 К и дополнительном вертикальном градиенте температур $G = 20 \text{ К/см}$.

Морфологию поверхности гетероструктур InAlPSbAs/InAs исследовали с помощью конфокального лазерного микроскопа Keyence VK-9700

(ЦКП ЮНЦ РАН (# 501,994)) сканирующего электронного микроскопа Quanta-200 и атомно-силовом микроскопа Ntegra academia. Оже-электронные спектры получены на спектрометре ЭСО-3 с электроанализатором типа “цилиндрическое зеркало” [15]. Энергетическое разрешение, измеренное по пику упруго-отраженных электронов, составляло 0.25%. Измерения проводили при ускоряющем напряжении электронной катушки 3 кВ и токе пучка 3 мкА, диаметр пучка составлял 5 мкм. Давление остаточных газов в камере спектрометра при измерениях было 10^{-7} Па. Определение несоответствия параметров решеток подложки и слоя и оценка структурного совершенства гетероструктур InAlPSbAs/InAs осуществляли методом рентгеновской дифракции. Измерение кривых дифракционного отражения рентгеновского излучения проводили на высоко-разрешающем рентгеновском дифрактометре ТРС-1 в двухкристальной геометрии с использованием CuK_α -излучения. Погрешность измерения составляла 10^{-4} Å. Помимо измерения $\Delta a/a$ определяли и анализировали полуширины кривых дифракционного отражения от эпитаксиального слоя и подложки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость роста эпитаксиальных слоев v в процессе зонной перекристаллизации градиентом температуры зависит от состава и толщины жидкой зоны, от температуры и ее градиента. Результаты измерений скорости роста эпитаксиальных слоев твердого раствора InAlPSbAs на подложках InAs приведены на рис. 2.

Зависимость $v(l)$ была исследована в интервале 10–200 мкм. При очень малых толщинах ($l < 10$ мкм) стабильного движения жидкой зоны достичь не удалось, она распалась на капли (вставки на рис. 2а, 2б). Возмущение зоны, вызываемое неровностями поверхности подложки, приводит к ее разрыву. Эксперименты по движению жидкой зоны ($l > 250$ мкм) не проводили, поскольку это усложняет формирование гетерокомпозиций (подложка–жидкая зона–источник). На полученных зависимостях $v(l)$ при $l < 80$ мкм наблюдали область повышения скорости, а затем происходит постепенное уменьшение v при $l > 120$ мкм. В первом случае ($l < 80$ мкм) преобладает кинетический рост, во втором ($l > 120$ мкм) режим кристаллизации преимущественно диффузионный [17]. С увеличением температуры и ее градиента по всем интервалам толщин зон при одном составе твердого раствора наблюдали увеличение скорости роста (кривые 1–4, рис. 2а). Увеличение концентрации As (рис. 2а, кривые 1, 2) в жидкой зоне снижает скорость роста во всем диапазоне толщин зон. Однако вместе с этим уменьшается диффузионный и кинетические параметры [17]. С ро-

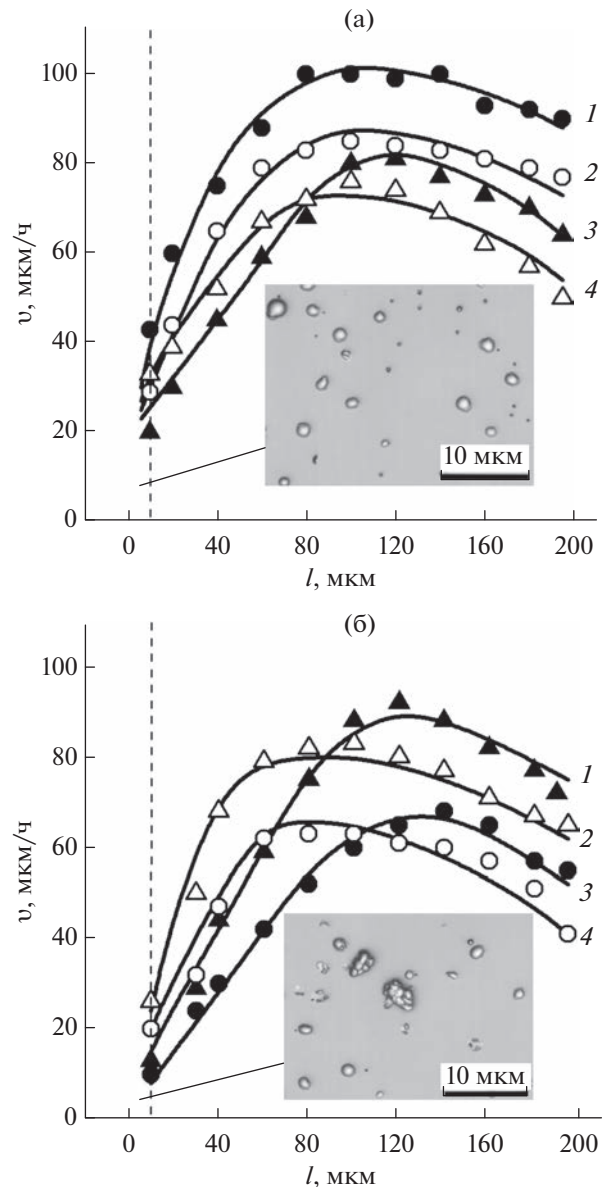


Рис. 2. Зависимости скорости роста слоев InAlPSbAs на подложке InAs от состава твердого раствора при $T = 923$ К: а) 1 – $\text{In}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{P}_{0.3}\text{Sb}_{0.4}\text{As}_{0.3}$; 2 – $\text{In}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{P}_{0.3}\text{Sb}_{0.2}\text{As}_{0.5}$; 3 – $\text{In}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{P}_{0.3}\text{Sb}_{0.2}\text{As}_{0.5}$; 4 – $\text{In}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{P}_{0.3}\text{Sb}_{0.2}\text{As}_{0.5}$; б) 1 – $\text{In}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{P}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{As}_{0.6}$; 2 – $\text{In}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{P}_{0.3}\text{Sb}_{0.3}\text{As}_{0.4}$; 3 – $\text{In}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Sb}_{0.3}\text{As}_{0.6}$; 4 – $\text{In}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{P}_{0.3}\text{Sb}_{0.2}\text{As}_{0.5}$.

стом концентрации In (рис. 2а кривые 3, 4) снижается скорость роста в диффузионном режиме и увеличивается в кинетическом. Увеличение концентрации Sb (рис. 2б, кривые 1, 2) и P (рис. 2б, кривые 3, 4) и приводит к небольшому уменьшению скорости движения зоны в диффузионном режиме ($l > 100$ мкм) и резкому сдвигу переходной области (80–100 мкм) в сторону тонких зон. Следовательно, имеет место некоторое уменьшение

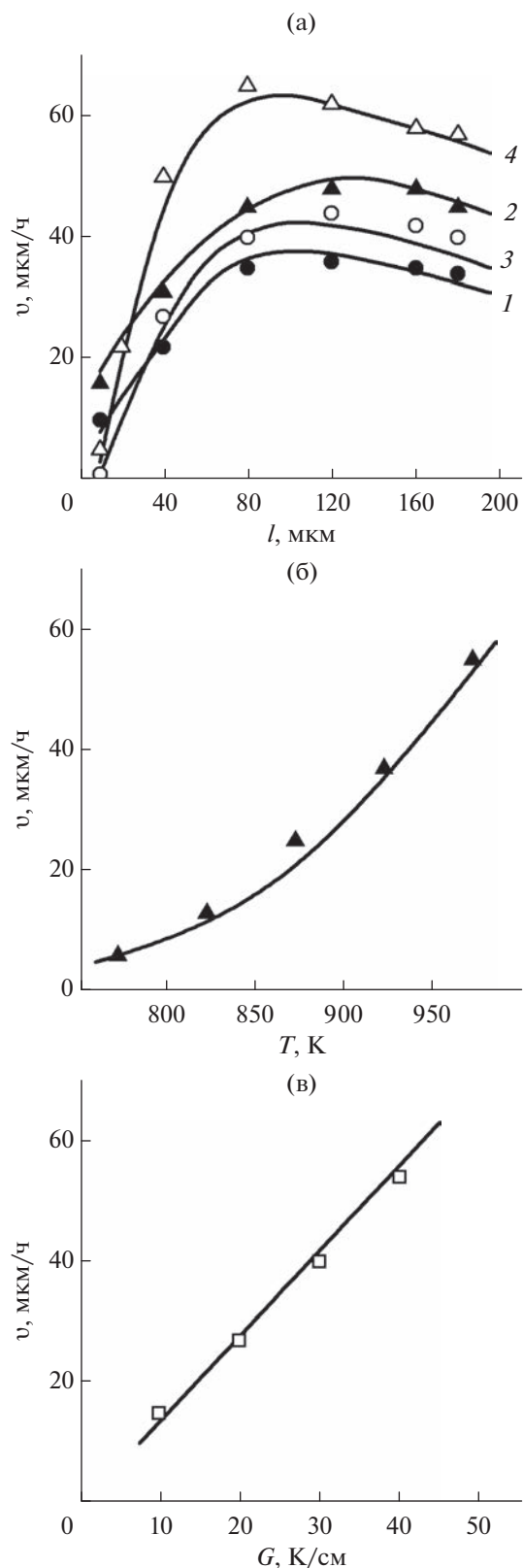


Рис. 3. Зависимости скорости роста слоев InAlPSbAs на подложке InAs: а – от толщины жидкой зоны при: 1 – $T=873\text{ K}$, $G=20\text{ K/cm}$; 2 – $T=973\text{ K}$, $G=20\text{ K/cm}$; 3 – $T=923\text{ K}$, $G=10\text{ K/cm}$; 4 – $T=923\text{ K}$, $G=40\text{ K/cm}$; б – от температуры T ; в – от градиента температуры G .

диффузионного параметра и значительное увеличение кинетических параметров.

На рис. 3а приведена зависимость скорости роста от толщины жидкой зоны l . Можно наблюдать, что наибольшая скорость роста достигается при $80 < l < 120\text{ }\mu\text{m}$ и $T=973\text{ K}$ (рис. 3а, кривые 1, 2). Увеличение толщины l более $120\text{ }\mu\text{m}$ приводит к снижению скорости роста. Повышение G с 10 до 40 K/cm сопровождается увеличением v (рис. 3а, кривые 3, 4).

Экспериментально показано, что значительный вклад в скорость роста эпитаксиальных слоев твердого раствора InAlPSbAs вносит температура (рис. 3б) и ее градиент (рис. 3в).

Результаты оже-анализа эпитаксиальных слоев InAlPSbAs представлены в виде концентрационных профилей по глубине (рис. 4).

Характерной особенностью кристаллизации твердых растворов InAlPSbAs на подложке InAs является резкое убывание концентрации Al и P от границы с подложкой к поверхности из-за высоких значений коэффициентов распределения этих компонентов ($K_{\text{Al}} > 50$, $K_{\text{P}} > 100$). Остальные компоненты As, Sb, In изменяются незначительно. Для выращивания гетероструктур InAlPSbAs/InAs постоянного состава необходима подпитка из источника сильно диффундирующими компонентами P и Al. Концентрационные профили эпитаксиальных слоев InAlPSbAs, полученных с подпиткой из поликристалла AlInP, приведены на рис. 4б. Видно, что распределение концентрации компонентов по толщине за исключением переходной области однородно и соответствует составу источника подпитки AlInP. Величина переходной области зависит от толщины жидкой зоны и начальной добавки сильно сегрегирующих компонентов Al и P.

Экспериментальные исследования показали, что период решетки твердого раствора зависит от концентрации компонентов, что ведет к изменению рассогласования периодов решетки подложки и слоя твердого раствора. Результаты исследования структурных параметров твердых растворов InAlPSbAs приведены на рис. 5. На рис. 5а приведена зависимость относительного рассогласования периодов решеток от концентрации компонентов твердого раствора гетероструктуры $\text{In}_x\text{As}_{1-x}\text{P}_y\text{Sb}_{1-x-y}/\text{InAs}$.

Видно, что с ростом концентраций Al и P разница периодов решетки возрастает, достигая максимального значения $\Delta a/a = 3.8 \times 10^{-3}$ ($\Delta a = 2.2 \times 10^{-2}\text{ }\text{\AA}$) при $x=1$ и $z=0$ моль доли. Увеличение концентрации In и As приводит к уменьшению разницы периодов решеток слоя и подложки. Следует заметить, что эпитаксиальный слой имеет постоянный состав по толщине. В случае повышения концентрации сурьмы $\Delta a/a$ вначале

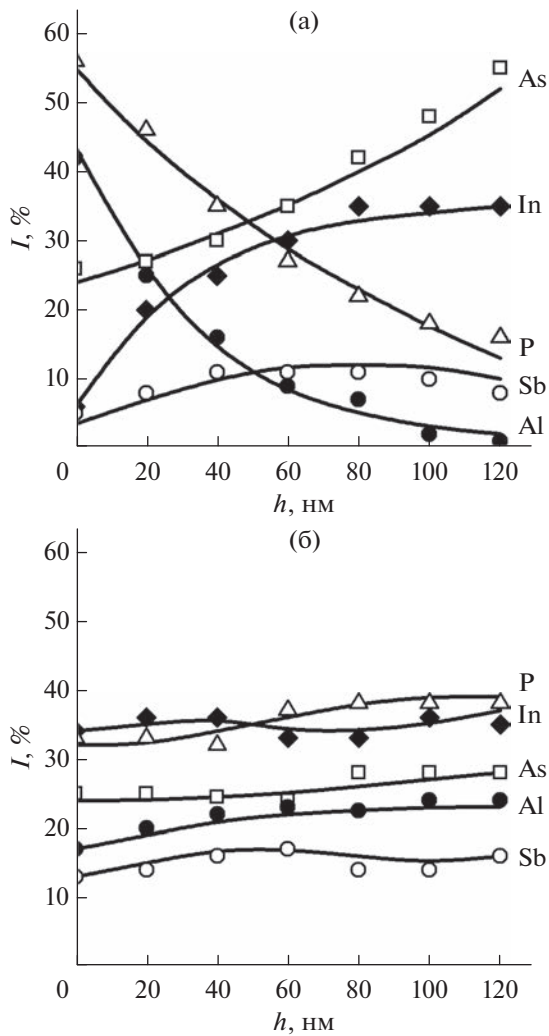


Рис. 4. Профили распределения компонентов твердого раствора InAlPSbAs по глубине слоя: без подпитки (а); с подпиткой из источника AlInP (б).

возрастает, достигая максимума 2×10^{-3} при $y = 0.5$ моль доли, а затем спадает. Это связано с усилением эффекта упорядочения [17].

Результаты измерений полной ширины на половине максимума $B_{H/2}$ линий качания дифракционного отражения для изопериодных гетероструктур $\text{In}_z\text{Al}_{1-z}\text{P}_x\text{Sb}_y\text{As}_{1-x-y}/\text{InAs}$, выращенных при различных значениях T и G и l представлены на рис. 5. Видно, что с увеличением T (рис. 5б) и G (рис. 5в), структурное совершенство эпитаксиальных слоев твердого раствора ухудшается и $B_{H/2}$ достигает значительных величин $B_{H/2} \sim 80''$ при $T > 873 \text{ K}$, $G > 60 \text{ K/cm}$. Этот результат обусловлен тем, что при таких значениях T и G нарушается тепловое и диффузионное равновесие, вследствие чего фронт кристаллизации становится нестабильным и возникают включения на границе с подложкой. Результаты измерений $B_{H/2}$ в зависи-

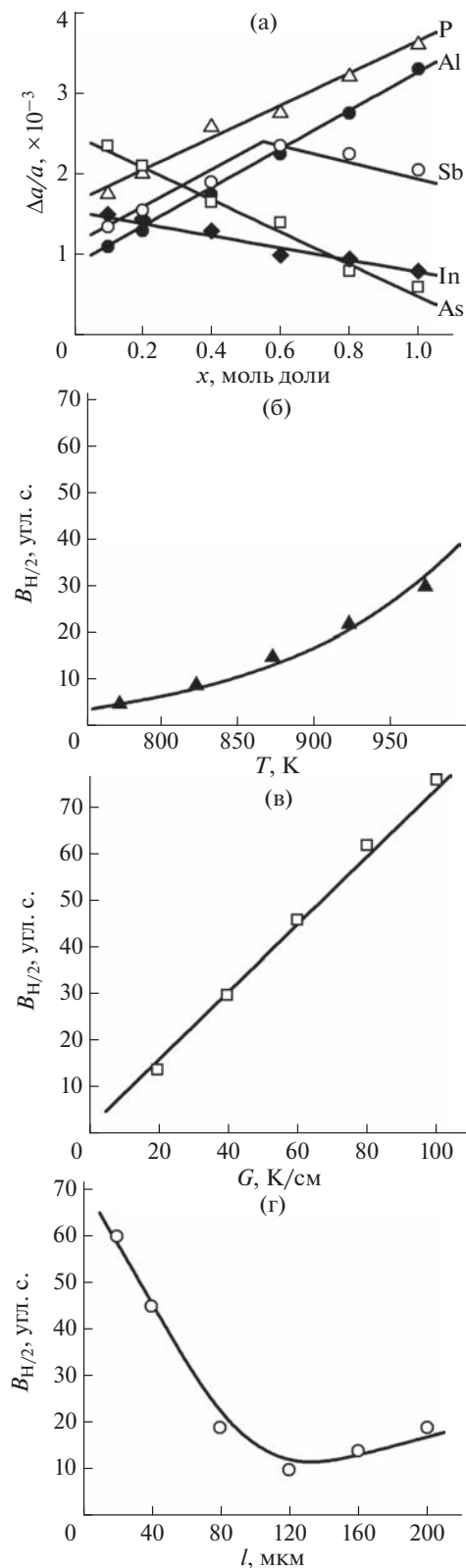


Рис. 5. Зависимость рассогласования периодов решеток слоя InAlPSbAs и подложки InAs от концентрации компонентов в твердом растворе (а); зависимость $B_{H/2}$ кривых дифракционного отражения от температуры подложки (T) (б); от градиента температуры (G) (в); от толщины жидкой зоны (l) (г).

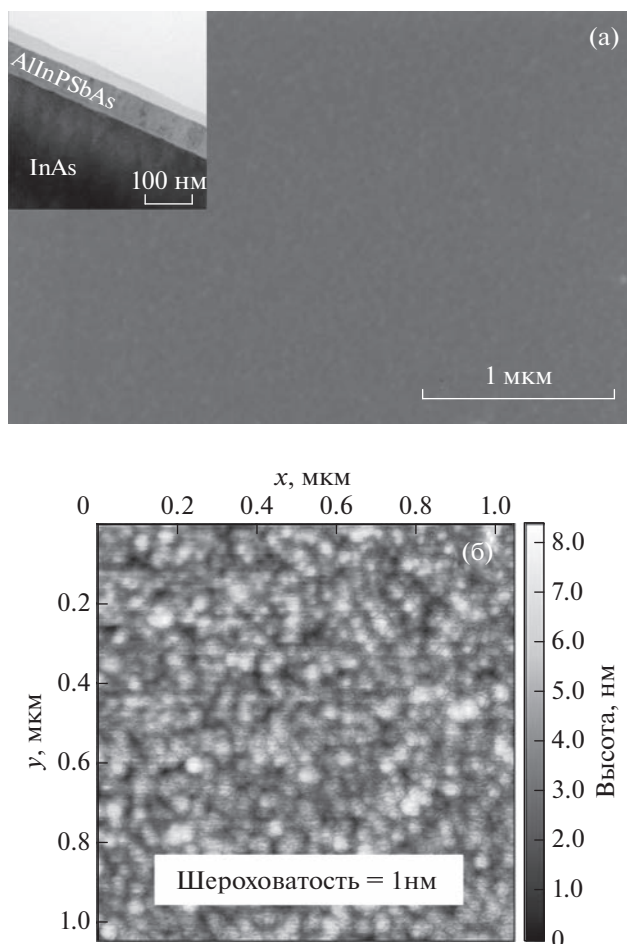


Рис. 6. РЭМ-изображение (а) и АСМ-изображение (б) морфологии поверхности твердого раствора $\text{Al}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{P}_{0.3}\text{Sb}_{0.2}\text{As}_{0.5}$ на подложке InAs, выращенного при $T = 873 \text{ K}$, $G = 20 \text{ K/см}$, $l = 80 \text{ мкм}$.

мости от толщины жидкой зоны (рис. 5г) показали, что для тонких зон ($l < 80 \text{ мкм}$) значительно ухудшена степень кристалличности слоев InAlPSbAs, особенно это проявляется в случае нанослоев ($\sim 30\text{--}80 \text{ нм}$). При таких зонах не происходит полного растворения зерен при перекристаллизации источника – поликристалла AlInP с блоками до 40 мкм . В результате в нанослоях присутствуют включения и, соответственно, происходит нарушение планарности границы с подложкой и однородности по составу. Для толщин зон $80 < l < 120 \text{ мкм}$ наблюдали наименьшее значение $B_{\text{H}/2}$.

Дальнейшее увеличение толщины зоны ($l > 120 \text{ мкм}$) приводит к увеличению градиента температуры, вследствие чего нарушается стабильность фронта кристаллизации и возникают отклонения от стехиометрического состава из-за несоответствия скоростей кристаллизации и растворения на границах зоны. Этим и объясняется

ухудшение качества гетероструктур, выраженное в уширении $B_{\text{H}/2}$ (рис. 5г).

На рис. 6 приведены результаты исследования выращенных гетероструктур методами сканирующей зондовой микроскопии.

Исследование морфологии поверхности и структуры твердых растворов InAlPSbAs на подложках InAs показали, что поверхность эпитаксиального слоя имеет некоторый рельеф (рис. 6а). Для детального изучения была измерена шероховатость (рис. 6б) и изучена ее зависимость от параметров процесса выращивания. При оптимальных технологических параметрах $T = 873 \text{ K}$, $G = 20 \text{ K/см}$ и $l = 80 \text{ мкм}$ шероховатость минимальна и не превышает 1 нм (рис. 6б), при $T > 873 \text{ K}$, $G > 40 \text{ K/см}$ и $l < 80 \text{ мкм}$ шероховатость увеличилась и достигала $\sim 30 \text{ нм}$, что связано с нестабильностью фронтов кристаллизации и растворения. При технологических параметрах $T \sim 873 \text{ K}$, $G \sim 40 \text{ K/см}$ и $l \sim 80 \text{ мкм}$ граница гетероструктуры становится планарной (вставка на рис. 6а).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тонкослойные ($\sim 100 \text{ нм}$) гетероструктуры InAlPSbAs/InAs, контролируемые по толщине, составу и структурному совершенству, могут быть выращены методом зонной перекристаллизации градиентом температуры. Твердый раствор InAlPSbAs склонен к спиновому распаду. Однако в пределах $0.01 \leq x \leq 0.3$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.7 \leq z \leq 1.0$ можно выращивать твердые растворы $\text{In}_z\text{Al}_{1-z}\text{P}_x\text{Sb}_y\text{As}_{1-x-y}$, не подверженные распаду.

Установлено, что скорость роста эпитаксиальных слоев InAlPSbAs на подложках InAs можно регулировать изменением состава, толщины зоны, температуры и ее градиента.

Показано, что рассогласование периодов решеток слоя InAlPSbAs и подложки InAs увеличивается с ростом концентрации Al и P, достигая максимального значения $\Delta a/a = 3.8 \times 10^{-3}$ ($\Delta a = 2.2 \times 10^{-2} \text{ Å}$). Увеличение концентрации In и As приводит к уменьшению разницы периодов решетки слоя и подложки. В случае повышения концентрации сурьмы $\Delta a/a$ вначале возрастает, достигая максимума 2×10^{-3} ($\Delta a = 1.0 \times 10^{-3} \text{ Å}$) при $y = 0.5$ мол. доли, а затем спадает до 0.5×10^{-3} ($\Delta a = 0.25 \times 10^{-3} \text{ Å}$).

Основными параметрами, определяющими качество поверхности и структурное совершенство слоев, являются состав раствора–расплава, толщина зоны, температура и ее градиент. При оптимальных параметрах роста шероховатость слоев InAlPSbAs составляет не более 1 нм с планарной гетерограницей без дефектов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ЮНЦ РАН № 122020100254-3, а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-08-00108А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Watanabe K., Sakata A., Saijo Y., Baba T. // Opt. Lett. 2020. V. 45. P. 6202.
<https://www.doi.org/10.1364/OL.410122>
2. Aarik J., Ovtchinnikov A., Asonen H. // Proc. of 8th Intern. Conf. on Indium Phosphide and Related Materials, Schwaebisch-Gmuend, Germany. 1996. P. 176.
<https://www.doi.org/10.1109/ICIPRM.1996.491965>
3. Sugiyama H., Uchida K., Han X., Periyannayagam G.K., Aikawa M., Hayasaka N., Shimomura K. // J. Cryst. Growth. 2019. V. 507. P. 93.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.10.024>
4. Khvostikov V.P., Sorokina S.V., Potapovich N.S., Levin R.V., Marichev A.E., Timoshina N.K., Pushnyi B.V. // Semicond. 2018. V. 52. № 13. P. 1748.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063782618130079>
5. Wu S., Xia H., Xu J., Sun X., Liu X. // Adv. Mater. 2018. P. 1803362.
<https://www.doi.org/10.1002/adma.201803362>
6. Okumura T., Kondo D., Ito H., Lee S., Amemiya T., Nishiyama N., Arai S. // Jpn. J. Appl. Phys. 2011. V. 50. P. 020206.
<https://www.doi.org/10.1143/JJAP.50.020206>
7. Young J.L., Steiner M.A., Döschner H., France R.M., Turner J.A., Deutsch T.G. // Nat. Energy. 2017. V. 2. P. 17028.
<https://www.doi.org/10.1038/nenergy.2017.28>
8. Lang R., Schön J., Lefèvre J., Boizot B., Dimroth F., Lackner D. // Sol. En. Mat. & Sol. Cells. 2020. V. 211. P. 110551.
<https://www.doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110551>
9. Micha D.N., Silveiras R.T. // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 20055.
<https://www.doi.org/10.1038/s41598-019-56457-0>
10. Dimroth F., Grave M., Beutel P., Fiedeler U., Karcher C., Tibbits T.N.D., Oliva E., Siefer G., Schachtner M., Weckeli A., Bett A.W., Krause R., Piccin M., Blanc N., Dräke C., Guiot E., Ghyselen B., Salvetat T., Tauzin A., Signamarcheix T., Dobrich A., Hannappel T., Schwarzbach K. // Prog. Photovolt: Res. Appl. 22. 2014. P. 277.
<https://www.doi.org/10.1002/pip.2475>
11. Sugaya T., Nagato Y., Okano Y., Oshima R., Tayagaki T., Makita K., Matsubara K. // J. Vac. Sci. Tech. B. 2017. V. 35. 02B103.
<https://www.doi.org/10.1116/1.4975759>
12. Adachi S., Properties of Semiconductor alloys: group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, John Wiley & Sons, Chippendale, 2009.
13. Oshima R., France R.M., Geisz J.F., Norman A.G., Steiner M.A. // J. Cryst. Growth. 2017. V. 458. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.10.025>
14. Rechenberg I., Knauer A., Bugge F., Richter U., Erbert G., Vogel K., Klein A., Zeimer U., Weyers M. // Mat. Sci. and Eng. B. 1997. V. 44. P. 368.
[https://www.doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)01734-5](https://www.doi.org/10.1016/S0921-5107(96)01734-5)
15. Кузнецов В.В., Лукин Л.С., Ратушный В.И. Гетероструктуры на основе четверных и пяттерных твердых растворов соединений АПБВ. Ростов-на-Дону: СКНЦВШ, 2003. 375 с.
16. Лозовский В.Н., Лукин Л.С. Пятикомпонентные твердые растворы соединений (новые материалы оптоэлектроники). Ростов-на-Дону: СКНЦВШ, 1992. 193 с.
17. Лозовский В.Н., Лукин Л.С., Попов В.П. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1987. 232 с.

Thin-Layer InAlPSbAs/InAs Heterostructures: Growth Kinetics, Morphology, Structure

L. S. Lunin^{1,*}, M. L. Lunina¹, D. L. Alifimova¹, A. S. Pashchenko¹, O. S. Pashchenko¹, A. V. Donskaya¹

¹Southern Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344006 Russia

*e-mail: lunin_ls@mail.ru

The results of growing of InAlPSbAs/InAs thin-layer heterostructures by the floating-zone recrystallization with a temperature gradient are discussed. In a model of regular solutions, an analysis of heterophase equilibria in the In–Al–P–Sb–As system is carried out. The growth kinetics is studied as a function of the thickness of the liquid phase (l), and the element concentrations, the substrate temperature (T), and the temperature gradient (G). The growth regimes are investigated and an analysis is carried out for spinodal decompositions of solid solutions. It is shown that the substrate temperature and the temperature gradient have a significant effect on the growth kinetics. Auger electron spectroscopy is used to study the elemental depth profiles of the InAlPSbAs solid solution and show the advantages from liquid phase replenishment to obtain layers of constant composition. The structural perfection of InAlPSbAs solid solutions on an InAs substrate is studied. It is established that the best structural perfection of the layers is achieved at $T < 873$ K, $G < 20$ K/cm, and liquid zone thickness $80 < l < 120$ μ m. The surface morphology of InAlPSbAs solid solutions on InAs has been studied by scanning probe microscopy. It is shown that at $T < 873$ K, $G < 20$ K/cm, and liquid zone thickness $80 < l < 120$ μ m the root-mean-square surface roughness does not exceed 1 nm.

Keywords: floating-zone recrystallization, temperature gradient, heterostructure, surface, morphology, lattice period, diffraction reflection curves.

УДК 537.53:541.64

ИОННО-ЛУЧЕВАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

© 2023 г. Н. Н. Андрианова^a, А. М. Борисов^{a, b, *}, Е. С. Машкова^c,
М. А. Овчинников^c, И. В. Суминов^b

^aМосковский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Москва, 125993 Россия

^bМосковский государственный технологический университет “СТАНКИН”,
Москва, 127055 Россия

^cНаучно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, 119997 Россия

*e-mail: anatoly_borisov@mail.ru

Поступила в редакцию 12.09.2022 г.

После доработки 28.10.2022 г.

Принята к публикации 28.10.2022 г.

Углеродным волокнам находят применение в производстве автомобилей, самолетов, спортивных товаров, энергетике и биомедицине благодаря их уникальным свойствам, таким как высокая удельная прочность, высокая удельная жесткость, низкий коэффициент теплового расширения и низкая плотность. Были и остаются актуальными исследования и разработки как технологии получения углеродных волокон, так и их модификации для широкого круга применений. Проведенное обобщение накопленного опыта по модификации углеродных волокон показывает, что ионно-лучевая обработка позволяет получать различный по геометрии развитый рельеф поверхности, в частности, висцерообразный и гофрообразный, ориентированный поперек или вдоль волокна. Такая обработка выгодно отличается от обычной вискеризации волокна как многообразием геометрии границы раздела композита и подложки, так и отсутствием проблемы адгезии вискеров с волокном. Ионно-лучевая обработка позволяет модифицировать также структуру поверхностного слоя от аморфизованного до упорядоченного с разной степенью графитации. Облучение химически активными ионами приводит к функционализации углеродного волокна за счет образования, например, нитридов и оксидов углерода. Выбор ионов азота для технологии получения углерод-углеродных и углерод-керамических композитов представляется более предпочтительным, благодаря менее жестким требованиям к температуре облучаемого волокна. Для ионно-лучевого гофрирования поверхности углеродного волокна на основе полиакрилонитрила необходим лишь его нагрев выше температуры динамического отжига радиационных нарушений. К значительному увеличению производительности ионно-лучевой обработки приводит использование ионов гелия технологических плазменных ускорителей.

Ключевые слова: углеродное волокно, модификация поверхности, высокодозное облучение, ионы азота, ионы инертных газов, вискеризация, ионно-индуцированное гофрирование.

DOI: 10.31857/S1028096023040027, EDN: JUAKZG

ВВЕДЕНИЕ

Углеродное волокно активно используют, благодаря таким уникальным свойствам, как высокая удельная прочность, высокая удельная жесткость, низкий коэффициент теплового расширения и низкая плотность. Углеродным волокнам находят применение в производстве автомобилей, самолетов, спортивных товаров, энергетике и биомедицины. Были и остаются актуальными исследования и разработки как технологии получения углеродных волокон, так и их модификации для широкого круга применений [1–12].

Сравнение по прочности, упругости и плотности высокопрочных неорганических волокон демонстрирует явное преимущество углеродных волокон перед другими высокопрочными волокнами [5], особенно в приложениях, где вес имеет решающее значение, например, в аэрокосмической отрасли.

Настоящая работа посвящена накопленному опыту модификации углеродных волокон, проблемам и перспективам ионно-лучевой модификации их поверхности.

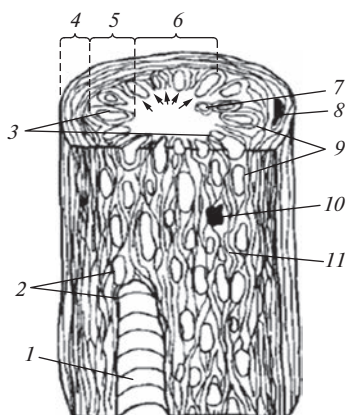


Рис. 1. Схематичное строение углеродного волокна из ПАН: 1 — большая полость; 2 — ламеллярные структуры на включениях и полостях; 3 — области, характеризующиеся большой концентрацией напряжений; 4 — оболочка; 5 — промежуточный слой с радиальной ориентацией; 6 — ядро; 7 — небольшая пора; 8 — трещина; 9 — участок с мелкокристаллической структурой; 10 — неорганическое включение; 11 — радиально расположенные основные структуры [3].

ВИДЫ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Углеродные волокна, производимые в настоящее время, можно разделить на три категории в зависимости от материалов прекурсоров: полиакрилонитрил (ПАН), пек и вискоза, каждый из которых имеет свои особенности и особые преимущества [3–5].

В настоящее время ПАН является наиболее предпочтительным прекурсором для производства волокон с высокими эксплуатационными характеристиками по ряду причин. Во-первых, углеродные волокна из ПАН находятся в среднем ценовом диапазоне. Во-вторых, они обладают самой высокой прочностью на разрыв среди всех углеродных волокон и имеют широкий диапазон модуля упругости, доступны в виде различных жгутов. Углеродные волокна из ПАН составляют большую часть производства углеродных волокон, стоимость их производства постоянно снижается.

Углеродные волокна из пека делят на две группы: волокна из изотропного пека, которые имеют низкие механические свойства и относительно низкую стоимость, и волокна из мезофазного пека, которые имеют очень высокий модуль упругости, но являются более дорогими. Волокна на основе пека производят с помощью относительно простого процесса, и их стоимость конкурирует со стекловолокном.

Углеродные волокна из вискозы не так прочны, как волокна из ПАН. Их используют в изоляционных материалах, а также в некоторых углерод-углеродных и абляционных композитах из-за

хорошего соответствия свойствам карбонизированной матрицы.

Аналитические методы определения структуры углеродных волокон включают: дифракцию рентгеновских лучей, дифракцию электронов, рассеяние нейтронов, рамановскую спектроскопию, электронную и оптическую микроскопию.

Структура углеродных волокон из ПАН до сих пор до конца не изучена. Тем не менее, благодаря достижениям аналитических методов существуют некоторые точные данные о строении волокон из ПАН [3]. В отличие от хорошо упорядоченных параллельных плоскостей пиролитического графита, которые наиболее близко соответствуют структуре кристалла графита, структура углеродных волокон из ПАН является по существу турбостратной и состоит из небольших двумерных фибрилл или лент. Они уже присутствуют в ПАН-волокне и предпочтительно выровнены параллельно оси волокна. Структура волокна также может включать ламели и, вероятно, представляет собой комбинацию как фибрилл, так и ламелей. Малый размер кристаллитов, большое расстояние между слоями и общий структурный беспорядок являются факторами, которые способствуют уникальной и стабильной турбостратной структуре углеродных волокон из ПАН, которая не графитируется даже после высокотемпературной термообработки, вплоть до 3000°C. Углеродное волокно из ПАН после термообработки выше 2000°C содержит две основных фазы из фибрилл с включениями графита: фаза с широкими и толстыми лентами с повышенной степенью ориентации вдоль оси волокна и фаза из более узких, менее ориентированных и сильно переплетенных лент-фибрилл. Обе фазы имеют большое количество пор, микротрещин и других дефектов. Вторая фаза доминирует в центральной части волокна, первая на поверхности. В промежуточном слое присутствуют ленты обоих типов (рис. 1).

Пек является побочным продуктом перегонки угля, сырой нефти или асфальта. Он подходит для производства углеродного волокна, является недорогим и легкодоступным [3–5]. Выход углерода при перегонке может превышать 60%, что значительно выше выхода для ПАН (~50%). Недорогие углеродные волокна производят из изотропного пека с низкой температурой размягчения. Прекурсор формуют из расплава, термоотверждают при относительно низких температурах и карбонизируют. Полученные волокна обычно имеют низкую прочность и модуль упругости (35–70 ГПа). Они подходят для применения в качестве изоляционных материалов и наполнителей.

Углеродные волокна из мезофазного пека обладают более высоким модулем упругости и средней прочностью. Они дороже волокон из ПАН. Структура поперечного сечения углеродных во-

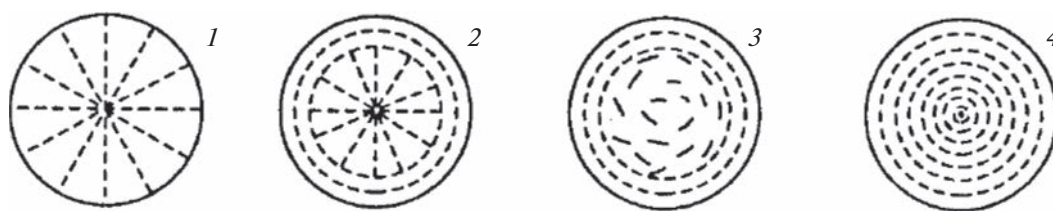


Рис. 2. Поперечное сечение различных структур, наблюдаемых в углеродных волокнах на основе мезофазного пека: 1 – радиальная; 2 – луковичная оболочка с центрально-радиальным ядром; 3 – луковичная оболочка с разупорядоченным ядром; 4 – луковичная [5].

локон мезофазного пека может быть одним из четырех типов, показанных на рис. 2, и определяется методом прядения, температурой стабилизации и парциальным давлением кислорода [5]. Часто происходит образование оболочечно-сердцевидной структуры, аналогичной структуре углеродного волокна из ПАН. Крупные кристаллы в термообработанных волокнах из мезофазного пека, близкие к кристаллу графита и выровненные вдоль оси волокна, предполагают мало центров рассеяния для фононов. Это означает, что эти волокна обладают высокой теплопроводностью вдоль оси волокна, поскольку передача тепла в кристалле графита происходит в основном за счет фононов. Однако высокая степень кристалличности приводит к низкой прочности на сдвиг и сжатие. Кроме того, эти углеродные волокна склонны к возникновению дефектов, таких как ямки, царапины, бороздки и канавки. Эти дефекты ухудшают свойства при растяжении, но существенно не влияют на модуль упругости и теплопроводность.

Волокна из вискозы были первыми углеродными волокнами, произведенными на коммерческой основе. Они были разработаны в 1960-х гг. специально для усиления абляционных компонентов ракет. Однако их трудно переработать в высокопрочные высокомодульные волокна, и поэтому в большинстве конструкционных применений они были заменены волокнами из ПАН или пека. Графитированные волокна из вискозы характеризуются почти полным отсутствием ориентированных слоев на поверхности [2]. Это существенно отличает их по структуре от волокон из ПАН, слоистая оболочка которых состоит из крупных кристаллитов с высокой радиальной ориентацией. Степень преимущественной ориентации углеродных волокон из вискозы может быть значительно увеличена путем растяжения карбонизированного волокна при очень высокой температуре (2700–2800°C), что приводит к получению высокопрочного и высокомодульного волокна. Однако для этого требуется сложное и дорогое оборудование, а выход годного волокна невелик. Вытяжку ПАН-волокна делают перед карбонизацией, что значительно дешевле и на-

дежнее, чем вытяжка при очень высокой температуре.

Производимые в большом количестве низко-модульные углеродные волокна из вискозы в виде углеродной ткани или войлока находят очень широкое применение. Их назначение – теплозащита электротермического оборудования; наполнение дискретными волокнами пластмасс; радиопоглощение; электрохимическая экстракция металлов; электроды – носители катализаторов, в том числе для топливных элементов; применение в виде активированных тканей для молекулярных электрохимических источников тока и медицинских сорбентов со значительным объемом пор размером 20–30 нм; использование в качестве углеродных проводов для электрических нагревателей и специальных уплотнений [6]. Известно также применение углеродной ткани из вискозных волокон для получения жаростойких и жаропрочных материалов в виде углерод-керамических композитов [13–15].

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Разработка прочных и жестких углеродных волокон явилась крупным достижением 1970-х гг. Были установлены основные принципы эффективной обработки поверхности волокон для армирования углепластиков [3].

Методы поверхностной обработки

Поверхностная обработка направлена на устранение дефектов на поверхности, что увеличивает прочность волокна до 50%. Обработка поверхности особенно сильно проявляется на повышении сдвиговой прочности композитов, составляющей 5–10% от продольной прочности на растяжение. Поверхностная обработка обеспечивает 30–40% прироста прочности на сдвиг за счет удаления дефектного слабо связанного пограничного слоя. Остальная часть прироста прочности происходит за счет химического взаимодействия и повышения шероховатости поверхности при селективном травлении с увеличением удельной поверх-

Таблица 1. Химические и физико-химические способы модификации поверхности [11]

Процесс обработки поверхности		Основные средства обработки
Методы окисления	Окисление в растворе	HNO ₃ , перманганат калия, соли хлорированной и хромовой кислот
	Электролитическое окисление	Различные электролиты
	Окисление в газовой среде	На воздухе, в кислороде, озоне, галогеноподобных смесях, соединениях азота
Полимеризация прививкой		Органические и неорганические соединения, полимеры, усы
Воздействие физических полей		Ультразвук, магнитное поле, электростатический разряд, электронный разряд, ультрафиолетовое и радиационное облучение
Очистка поверхности		Отмывка растворителями, сушка, высокотемпературная обработка
Защита поверхности с одновременной активацией		Аппретирование

ности. Наиболее актуальна обработка высокомолекулярных (более 400 ГПа) волокон. Увеличение шероховатости приводит к появлению помимо чисто сдвиговых напряжений, также растягивающих или сжимающих напряжений, если границы кристаллитов ориентированы под некоторым углом к оси волокна. Свойства композитов зависят в большей степени от адгезии между волокном и матрицей, которая в свою очередь определяется состоянием поверхности волокна.

Виды поверхностной обработки волокон делят: на увеличивающую содержание кислорода и химическую валентность, но мало изменяющую удельную поверхность волокна; на увеличивающую как удельную поверхность, так и содержание в ней соединений кислорода. Способы обработки поверхности волокон, кроме деления на окислительные и неокислительные, классифицируют как: газофазные и жидкофазные; низкотемпературные (<150°C) и высокотемпературные (>400°C); приводящие к увеличению или уменьшению массы волокон; химические или электрохимические [8].

Среди множества способов поверхностной обработки углеродных волокон ведущее место занимает окисление поверхности. В промышленном производстве эти способы обеспечивают увеличение прочности композита при сдвиге и поперечном растяжении в 2–4 раза.

Наиболее успешно используют окисление в газообразной или жидкой фазе, благодаря следующим преимуществам: недорогие реагенты; при травлении удаляется дефектный слабо связанный слой углерода толщиной 15–50 нм; образуются хемосорбированные кислородсодержащие группы, реагирующие с молекулами связующих. Окисление в газовой фазе проводят нагревом углеродного волокна до температуры 400–800°C при досту-

пе воздуха с обогащением CO, CO₂, H₂O. Во время этого процесса контролируют степень травления, чтобы не допустить чрезмерного снижения прочности волокна. К меньшей степени коррозии волокна приводит обработка при низких температурах озонированным воздухом, обработка в плазме кислорода или аммиака без нагрева волокна.

Химическую обработку проводят в водных растворах окислителей, например, азотной кислоты, солей кислот. Электрохимическое (анодное) окисление имеет преимущество при непрерывном технологическом процессе. Существует также способы повышения адгезии путем осаждения более активных форм углерода прививкой полимеров, осаждением пироуглерода.

Развитие методов поверхностной обработки углеродных волокон для армирования композитов отражено в монографии [11]. Сводка процессов и средств обработки поверхности представлена в табл. 1. Отметим, что большинство химических видов обработки направлены на увеличение удельной поверхности (поверхность, участвующая в контакте между адгезивом и субстратом) путем открытия имеющихся на поверхности углеродных волокон пор или получения новых. Модификация поверхности происходит также за счет появления на ней кислородсодержащих функциональных групп. Данные способы имеют как преимущества, так и недостатки, в том числе, и технологические.

На прочность композита при полимеризации методом прививки влияет не только адгезионная прочность, но и когезионная прочность прививки. Например, очень высокой прочностью обладают нанотрубки. Ультразвуковая обработка в процессе пропитки позволяет увеличить не только ее интенсивность, но и прочностные характе-

ристики композита. Магнитное поле оказывает влияние на адгезионную прочность. На степень улучшения адгезионной прочности оказывают влияние тип полимера, режим обработки, магнитные свойства армирующего волокна. Увеличение адгезионной прочности под воздействием электростатического поля обусловлено влиянием на угол смачивания полимеров, ускорением удаления следов влаги и воздуха. Ультрафиолетовое и радиационное облучения оказывают влияние на адгезионное взаимодействие и способствуют увеличению числа химических связей на границе раздела матрицы и наполнителя. При модификации в электронном разряде образуются химически активные центры.

В настоящее время применение углеродных волокон не ограничивается только армированием композитов, расширяются и методы модификации волокон. В монографии [8] все методы модификации разделены на методы активации и пассивации поверхности, с изменением структуры волокна и без ее изменения. Среди методов без изменения структуры выделяют следующие.

Аппретирование — нанесение на поверхность тонкого слоя полимера со сродством к волокну и матрице в водных растворах и эмульсий. Основными целями аппретирования являются защита волокна и увеличение адгезии армирующего волокна к матрице. Аппреты имеют комплексный состав и должны образовывать на поверхности наполнителя близкую по молекулярным свойствам к полимерной матрице адсорбционную оболочку, оптимально насыщать поверхность наполнителя модификатором. Аппреты могут быть применены для углепластиков с температурой эксплуатации не выше 1000°C.

На поверхность волокон наносят также углеродные, керамические и металлические покрытия. Жаростойкие оксиды, карбиды и нитриды наносят обычно газофазным методом. Высокая термоокислительная стойкость волокна получается при покрытии оксидом кремния из газовой фазы с образованием пленки тетраэтоксисилана и термообработкой при 600°C. Более эффективным является карбид кремния. Пленки оксидов алюминия и магния, получаемые ионно-вакуумными методами, также повышают устойчивость волокна к окислению. При эксплуатации при высоких температурах необходимо решать проблемы совместимости волокна с барьерными керамическими покрытиями по коэффициенту термического расширения. Проводят также металлизацию углеродных волокон для получения металлокомпозитов различного назначения. Обычно используют электрохимические способы.

В методах модификации углеродных волокон с изменением структуры окислительное вытравливание неупорядоченных областей дает отдельный

класс материалов — активированные углеродные материалы с развитой удельной поверхностью с мезопорами и микропорами [8]. Такие материалы можно назвать молекулярными сорбентами. Активированные углеродные волокна из вискозы не уступают гранулированному активированному углю.

В последнее время разрабатывают и развивают методы модификации поверхности углеродных волокон углеродными наноструктурами различной формы: нанотрубками и нановолокнами [16–21]. В отдельный вид выделяют композиты с вискеризованными волокнами. В таких материалах поверхность волокна покрыта углеродными усами (вискерами) [16–18]. Испытания показали, что вискеризация волокна углеродными нанотрубками приводит к двукратному увеличению межфазной прочности композитного материала при продольном сдвиге по сравнению с обычным волокнистым композитом [20].

Актуальными являются работы по созданию композитов с углеродными нанотрубками и графеновыми частицами [22–29]. В обзоре [22] отмечено, что после более чем двух десятилетий усилий по созданию композитов с нанотрубками в различных концентрациях и с различными комбинациями матриц остается открытым вопрос: как получить впечатляющие (повышенные) характеристики композитов с использованием углеродных нанотрубок или графена? Результаты исследований до сих пор не показывают конкурентные преимущества добавок углеродных нанотрубок или графеновых частиц в композитах. Армирование углеродными волокнами приводит к более высокой прочности или увеличению модуля упругости по сравнению с армированием наноматериалами. Сегодня предполагают, что углеродные нанотрубки идеально подойдут для тонких композитных структур (для которых углеродные волокна диаметром ≥ 1 мкм являются слишком толстыми) или для обеспечения гибкости и устойчивости в сверхгибких конструкциях. Разработка новых полимер-наноглеродных композитов с заданными функциональными свойствами является также актуальной темой для космического материаловедения [27–29].

Ионно-лучевая модификация углеродного волокна

При ионно-лучевой модификации углеродного волокна используют такие явления взаимодействия ионов с поверхностью, как ионная имплантация, ионно-индуцированные дефекты, физическое и химическое распыление.

Ионная имплантация — это введение в твердые тела примесных атомов или создание радиационных повреждений с целью модификации физических и химических свойств имплантированного

сложия, в том числе и с целью изменения структуры и морфологии облучаемой мишени. Типичные величины энергии ионов при имплантации — десятки и сотни кэВ, глубина проникновения ионов составляет десятки-сотни нм. Для характеристики облучения с заданным флуенсом рассчитывают профили концентрации имплантированных частиц и радиационных смещений ν в числе смещений на атом (СНА) от глубины x , отсчитываемой от поверхности изменяемого материала. Максимальная концентрация имплантированных частиц, также как и число СНА, ограничивается коэффициентом распыления облучаемого материала [30].

При ионной имплантации углеродных волокон использовали в основном ионы массой M_1 , большей массы атома углерода, при флуенсе порядка 10^{14} – 10^{16} ион/см² [4]. Необходимо отметить, что изменения в структуре и свойствах углеродных волокон как в результате ионной имплантации, так и других типов ионного облучения, более сложно исследовать ввиду малого диаметра углеродных волокон по сравнению с размерами объемных графитовых мишеней, в том числе высокоориентированного пирографита, аналогом которого является высокотекстурированная оболочка углеродных волокон из ПАН. Возможно, это служит одной из причин практически полного отсутствия данных о морфологических изменениях поверхности углеродных волокон, подвергнутых ионной имплантации. Основное внимание уделяли анализу изменений структуры оболочки волокна в зависимости от массы иона и величины флуенса. Показано, что чем тяжелее ион и больше флуенс, тем значительнее повреждение решетки и для восстановления исходной структуры необходим высокотемпературный отжиг.

При флуенсе, большем, чем характерный для имплантации, облучение углеродных волокон приводит к изменению как структуры, так и топографии поверхности.

Так, в [31] изучено влияние облучения ионами углерода с энергией 40 кэВ и флуенсе от 10^{15} до 10^{19} ион/см² на структуру и топографию поверхности высокомолекулярного углеродного волокна. Найдено, что основные структурные параметры (межплоскостное расстояние и размер областей когерентного рассеяния) снижаются до минимальных значений при флуенсе $\sim 10^{17}$ ион/см². При более высоком флуенсе размер областей когерентного рассеяния возрастает и при дозе $\sim 10^{19}$ ион/см² практически равен соответствующей величине для необлученного волокна. Рельеф поверхности после ионного облучения состоял из периодически повторяющихся продольных впадин и выступов, параллельных оси волокна.

В [32] проводили облучение поверхности высокомолекулярных углеродных волокон импульсными

пучками ионов азота с энергией 30 кэВ. Поверхность исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), спектроскопии резерфордского обратного рассеяния и дифракции рентгеновских лучей. Найдено значительное изменение морфологии поверхности углеродного волокна, особенно при флуенсе 10^{17} – 10^{19} ион/см². Шероховатость поверхности волокна увеличивалась до 0.4–0.5 мкм.

Систематические исследования воздействия высокодозного облучения ионами инертных газов и азота на структуру и морфологию поверхности углеродных волокон предприняты в [33–54]. Облучение проводили пучками сепарированных по массе ионов с энергиями от 10 до 30 кэВ и при флуенсе 10^{18} – 10^{19} ион/см². Обобщение найденных закономерностей проведено в главе книги серии “Horizons in World Physics” в 2013 г. [39]. Обсуждение и интерпретация полученных результатов приведены в следующем разделе. Обнаруженное в этих исследованиях кардинальное изменение морфологии поверхности в виде гофрирования с шагом рельефа менее 1 мкм, характеризующееся гребневыми образованиями в виде призматических гофров, упорядоченно расположенными на поверхности волокна, положено в основу новых способов модификации углеродного волокна [56, 57].

Способ модификации поверхности углеродного высокомолекулярного волокна из ПАН, согласно патенту [56], предложен для применения в технологии получения углеродных волокон в виде нитей, жгутов в качестве армирующих наполнителей композиционных материалов с полимерной, углеродной и керамической матрицами различного назначения (конструкционные материалы, теплозащита летательных аппаратов, высокотемпературное термическое оборудование, производство спортивных изделий, в медицине). Цель предлагаемого способа — повысить адгезионное взаимодействие высокомолекулярных углеродных волокон из ПАН, как армирующего компонента, с матричными материалами композитов. Этого можно достичь за счет того, что после облучения углеродное волокно обладает модифицированной поверхностью, в виде субмикронного гофрирования.

Предлагаемое углеродное высокомолекулярное волокно с модифицированной поверхностью необходимо для создания композита, требуемая прочность которого формируется в процессе совмещения основных его компонентов: армирующих углеродных волокон и матричного материала. Оптимальное адгезионное взаимодействие, сцепление между матрицей и волокном позволяет максимально нагружать полученный композит.

Применение всевозможных аппретов, проведение активации поверхности волокон с целью

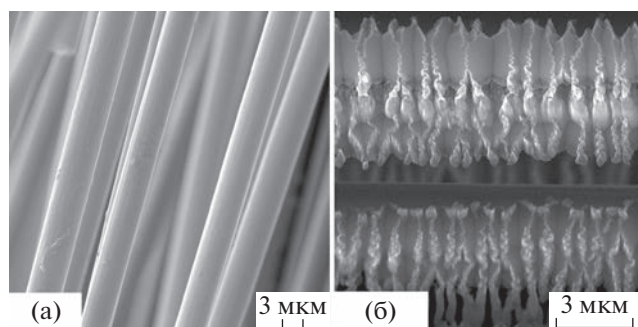


Рис. 3. РЭМ-изображения высокомодульного углеродного волокна из ПАН до (а) и после (б) облучения ионами аргона с энергией 30 кэВ при флуенсе 10^{19} ион/см² при температуре волокна 250°C.

обеспечения более сильной адгезии между поверхностью волокна и аппретом или матрицей повышают прочность композитов с полимерной матрицей, эксплуатируемой при невысоких (<1000°C) температурах. Композиты на основе углеродной и/или керамической матриц получают при высоких (>1500°C) температурах, в разы превышающих термостойкость применяемых аппретов. Поэтому их применение для модификации поверхности волокон при армировании жаростойких композитов теряет смысл.

Для изменения морфологии поверхности волокна важно наличие высокотекстурированной оболочки. Анизотропия радиационных размерных изменений в графите приводит к развитой гофрированной морфологии поверхности волокна.

Наибольший размер гофрировки волокна получен в том случае, когда облучение волокон проводили ионами инертных газов (неона, аргона) или молекулярного азота с энергией от 15 до 30 кэВ, при флуенсе не менее 10^{18} ион/см² и температуре от 150 до 250°C (рис. 3) [56].

Описанный способ модификации поверхности высокомодульных углеродных волокон посредством изменения их поверхностной морфологии в виде гребневидных гофров с помощью облучения ионами неона, аргона или молекулярного азота с энергией 10–30 кэВ имеет не слишком большую производительность из-за малого поперечного сечения ионных пучков с энергиями 10–30 кэВ. Этот недостаток преодолели при модификации поверхности облучением высокомодульного углеродного волокнистого материала широкоапертурным полиэнергетическим пучком легких ионов гелия со средней энергией ионов не более 3 кэВ, источником такого излучения служит плазменный ускоритель с сечением пучка не менее 100 см², плотностью тока не менее 2 мА/см² [57]. В таких условиях облучения текстурированная оболочка волокна испытывает анизотропные размерные изменения, что приводит к пластиче-

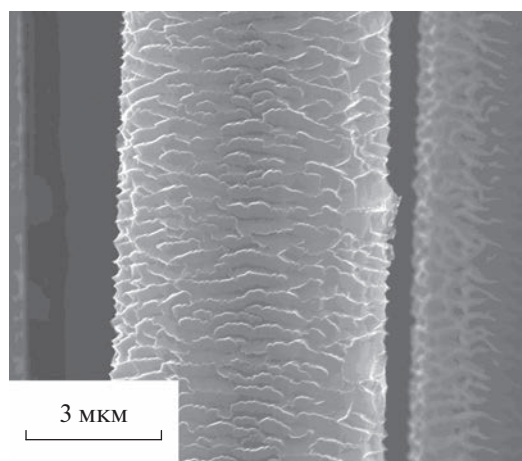


Рис. 4. РЭМ-изображение волокнистого материала “Кулон” из ПАН после облучения широкоапертурным полиэнергетическим пучком ионов гелия от ионного источника класса ускорителя с анодным слоем при температуре волокна более 150°C. Напряжение разряда в ионном источнике 3.5–4.5 кВ, ток разряда 0.2 А при давлении в камере с напуском гелия 0.2 Па. Длительность облучения 2 ч. Диаметр ионного пучка 100 мм.

ской деформации в виде упорядоченного гофрирования (рис. 4). Модифицированная поверхность значительно повысит степень реализации физико-механических свойств волокнистого наполнителя в композите с полимерной матрицей. В случае углерод-керамических композиционных материалов применение высокомодульных углеродных волокнистых наполнителей с модифицированной поверхностью позволяет осуществить армирование высокожесткой керамической матрицы без возникновения при термоциклировании недопустимо высоких внутренних напряжений в композите [13, 14].

Реализация предлагаемого способа модификации поверхности высокомодульного углеродного волокнистого материала позволила получить значительное (на два порядка) увеличение удельной поверхности при уменьшении энергии ускоренных ионов не менее чем на порядок и более чем стократном увеличении площади облучаемого волокнистого материала и, соответственно, значительном увеличении производительности.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ВЫСОКОДОЗНОЙ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ МОДИФИКАЦИИ

Описанные новые способы модификации волокон [56, 57] разработаны на основе систематических экспериментальных исследований и установленных закономерностей модификации поверхности углеродных волокон высокодозным ионным облучением в цикле работ [33–55]. Тако-

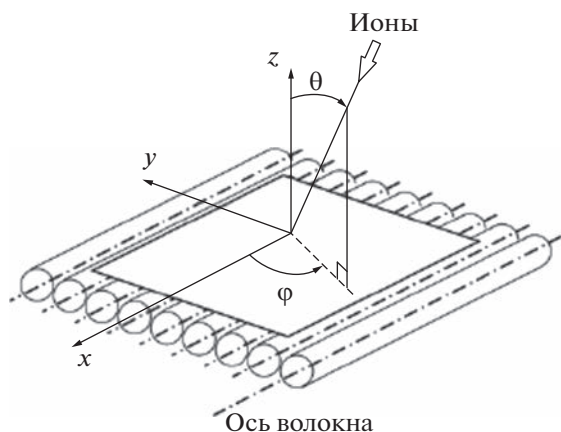


Рис. 5. Геометрия облучения углеродных волокон: θ – угол падения ионов на мишень относительно нормали (ось z) к макроскопической поверхности мишени; азимутальный угол поворота мишени φ – угол в плоскости (xy) между проекцией направления ионного пучка и осью x [40].

го рода исследования продолжают как для выявления оптимальных условий модификации углеродных волокон, так и установления механизмов процесса.

Эксперименты проводили на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ, позволяющем проводить облучение пучками сепарированных по массам ионов газов с энергиями от 10 до 30 кэВ [30]. Высокая плотность ионного потока позволяет проводить высокодозное, с флуенсом 10^{18} – 10^{19} ион/см², облучение за относительно короткое время, не более 1 ч. Мишени закрепляли в камере столкновений на держателе, позволяющем изменять температуру мишеней от -180 до 1000°C , а также ва-

риировать углы падения ионов на мишень θ в пределах от 0° до 89° . На рис. 5 приведена схема ионного облучения углеродных волокон.

Образцы имели форму прямоугольных пластинок размерами $15 \times 40 \times 2$ мм. Подготовка образцов состояла в ультразвуковой очистке, промывке в этаноле и вакуумном отжиге при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$. Облучение производили пучками ионов N^+ , N_2^+ , Ne^+ и Ar^+ с энергией от 10 до 30 кэВ. Плотность ионного тока достигала 0.4 мА/см² при поперечном сечении пучка 0.35 см². Для мониторинга состояния облучаемой поверхности в процессе облучения периодически измеряли коэффициент ионно-электронной эмиссии γ , определяемый как отношение тока электронов к току первичных ионов. Исследование кристаллической структуры поверхностного слоя материала проводили с помощью метода дифракции быстрых электронов на отражение на электронографе “ЭМР-102” при ускоряющем напряжении 50 кВ и токе пучка 50 мкА. Морфологию поверхности образцов до и после облучения исследовали с помощью растровых электронных микроскопов. Для исследований использовали также методы спектроскопии комбинационного рассеяния света и резерфордского обратного рассеяния. Геометрию упорядоченных морфологических элементов измеряли с помощью лазерной гониофотометрии на специально разработанном стенде (рис. 6).

В [33, 36] в качестве мишеней использовали образцы однонаправленного композита КУП-ВМ (производство НИИГрафит) на основе ПАН-волокна ВМН-4 с матрицей из бакелитового лака, фенольной смолы и пироуглерода. Температура высокотемпературной обработки материала составляла 2800°C , плотность композита 1.4 г/см³.

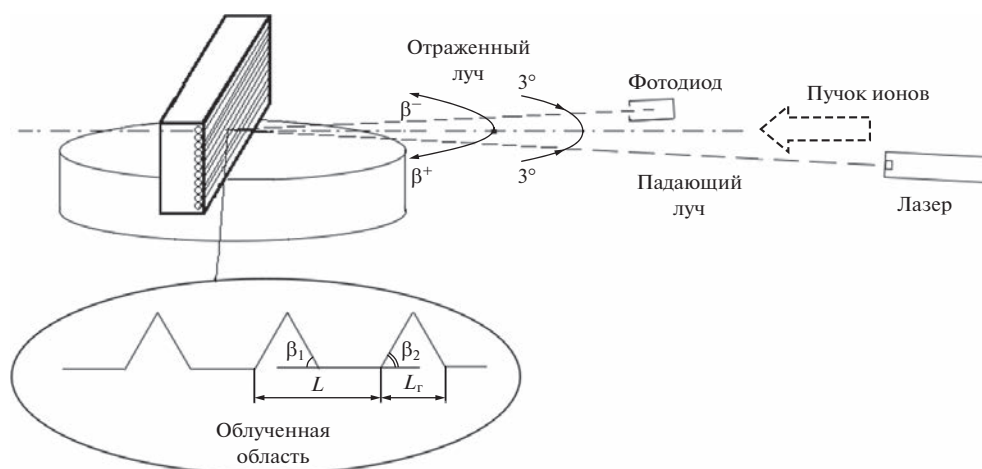


Рис. 6. Схема измерения с помощью лазерной гониофотометрии. Пунктирной стрелкой отмечено направление ионного пучка при облучении мишени. На облученной области схематически показана ионно-индуцированная гофрообразная структура: L – период гофрированной структуры (шаг рельефа); L_r – длина гофра; β_1, β_2 – углы наклона граней гофров [48].

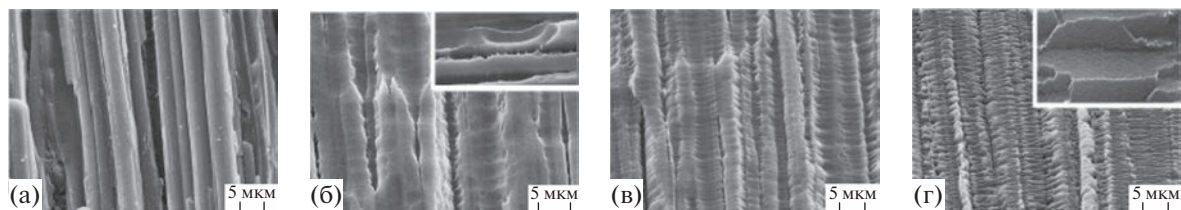


Рис. 7. РЭМ-изображения поверхности углерод-углеродного композита КУП-ВМ при съемке с наклоном образца 30° относительно нормали до (а) и после облучения по нормали ионами N_2^+ энергии 30 кэВ при различных температурах: комнатная температура, на вставке изображение при съемке с поворотом образца вокруг нормали на 90° (б); $T = 100^\circ\text{C}$ (в) и $T = 330^\circ\text{C}$ (г), на вставке увеличенное в 20 раз изображение [33].

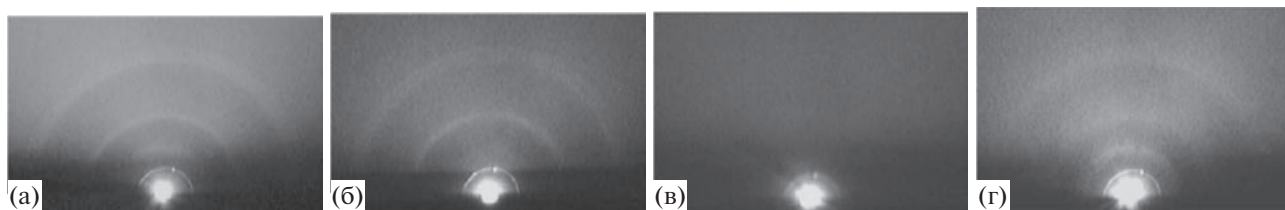


Рис. 8. Электронограммы для углерод-углеродного композита КУП-ВМ: до облучения, направление пучка электронов параллельно (а) и перпендикулярно (б) углеродным волокнам композита; после облучения ионами N_2^+ с энергией 30 кэВ при комнатной температуре (в) и при $T = 330^\circ\text{C}$ (г) [33].

Армирующие углеродные волокна в материале были параллельны длинной стороне пластинок.

Облучение производили пучком ионов N_2^+ энергии 30 кэВ. Направление падения ионов было перпендикулярным оси углеродных волокон.

Установлено, что однонаправленная волокнистая морфология КУП-ВМ сохраняется при ионном облучении. На РЭМ-изображениях облученного композита можно отчетливо различить как волокна, так и матрицу (рис. 7). Картины дифракции при съемке вдоль и поперек углеродных волокон отражают анизотропию материала и отличаются друг от друга наличием (при съемке вдоль волокон) или отсутствием отражений базисными плоскостями графита. Облучение КУП-ВМ при комнатной температуре приводит к разупорядочению структуры, и дифракционная картина представляет собой аморфное гало (рис. 8в). Облучение при температурах выше некоторой температуры T_a (отмечена стрелкой на рис. 9) изменяет кристаллическую структуру. Электронограммы, полученных при $T > T_a$ при съемке как вдоль, так и поперек углеродных волокон, практически не отличаются и представляют собой систему из трех слегка размытых колец, характерных для изотропных графитов (рис. 8г). Таким образом было выявлено, что высокодозное ионное облучение приводит к потере анизотропии структуры поверхностного слоя композита КУП-ВМ.

Мониторинг облучения с помощью измерения ионно-электронной эмиссии позволяет, как и для других углеродных материалов [58, 59] опре-

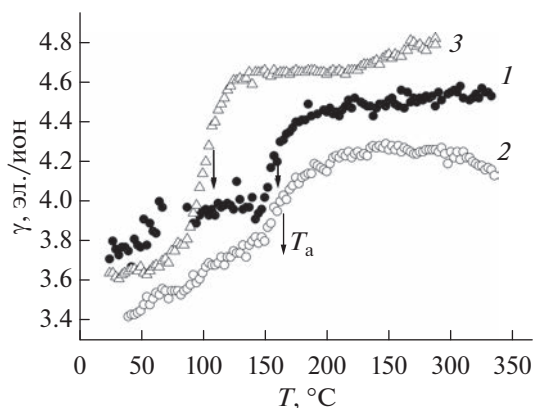


Рис. 9. Температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии γ при высокодозном облучении углерод-углеродного композита КУП-ВМ (1), высокоориентированного пирографита УПВ-1Т (2) и стеклоуглерода СУ-1300 (3) ионами N_2^+ с энергией 30 кэВ [33].

делять температуру T_a , соответствующую скачку на зависимости $\gamma(T)$, облучение ниже которой приводит к аморфному модифицированному слою, а выше — к изменению кристаллической структуры в результате рекристаллизации. Зависимость $\gamma(T)$ для композита КУП-ВМ проявляет двухступенчатый характер, обусловленный процессами динамического отжига радиационных нарушений в структурных составляющих композита. Положение “высокотемпературного” скачка на зависимости $\gamma(T)$ КУП-ВМ является близ-

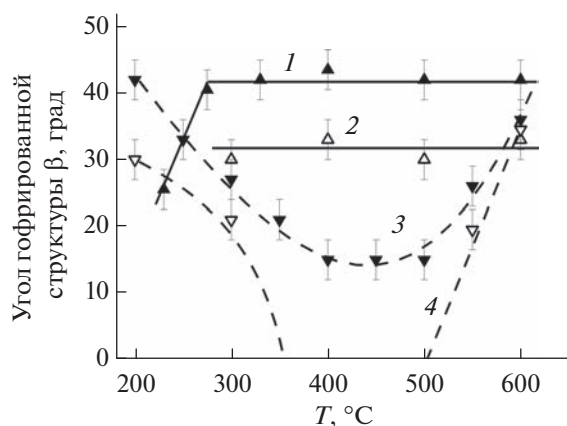


Рис. 10. Температурные зависимости углов наклона β граней гофров при облучении ионами N_2^+ с энергией 30 (1) и 15 кэВ (2) и ионами Ag^+ с энергией 30 (3) и 20 кэВ (4) углеродного волокна композита КУП-ВМ [49].

ким к значению T_a для высокоориентированного пирографита, тогда как “низкотемпературного” — к T_a для стеклоглерода (рис. 9). Характер морфологии поверхности волокон сильно зависит от температуры, при которой проводили облучение. Облучение при комнатной температуре, когда происходит аморфизация, на поверхности волокон появляются продольные углубления, при повышении температуры, когда происходит рекристаллизация, можно наблюдать гофрирование волокон (рис. 7г). На увеличенном изображении, приведенном на вставке рис. 7г, видна правильная призматическая форма гофров, грани которых имеют шероховатость до 100 нм, а углы наклона гофров относительно оси волокна $\sim 42^\circ$.

Зависимые от температуры облучаемого волокна эффекты аморфизации поверхностного слоя углеродного волокна из ПАН и гофрирования поверхности рекристаллизованного слоя были найдены также при высокодозном облучении композита КУП-ВМ ионами аргона и неона [35–38].

В [39–49] выявлено сильное влияние энергии ионов и существенные различия гофрирования в результате облучения ионами азота и ионами инертных газов. В последнем случае обнаружены экстремальные, с минимумом при 400°C , зависимости параметров гофрообразной структуры — доли поверхности волокна, покрытой гофрами, и угла их наклона (рис. 10). Найдено, в частности, что при высокодозном облучении ионами азота с энергией 15 и 30 кэВ и температуре облучаемого композита от 100 до 600°C , в отличие от облучения ионами инертных газов с такими же энергиями, основные параметры гофрированной структуры, такие как углы наклона гофров и их доля на поверхности волокна, практически не зависят от

температуры композита. Переодичность гофров, как и в случае облучения ионами неона или аргона, составляет около 1 мкм. Углы наклона граней гофров относительно оси волокна составляют 30° и 40° при энергии ионов 15 и 30 кэВ соответственно. Предположительно, отличие температурных зависимостей углов наклона гофров и доли поверхности волокна, покрытой ими, от аналогичных зависимостей в случае облучения ионами инертных газов связано с особенностями динамического отжига радиационных нарушений в оболочке волокна из-за химической активности азота, с созданием связей $C-N$ и большей долей аморфной составляющей, образующейся при облучении азотом.

Диапазон углов наклона граней относительно оси волокна ионно-индуцированных гофров приходится на углы двойникования при пластической деформации кристаллитов графита оболочки углеродного волокна. Полученные температурные закономерности гофрирования позволили связать явление ионно-индуцированного гофрирования с анизотропными радиационно-индуцированными пластическими процессами формоизменения углеродных материалов, основными факторами которых являются уровень радиационных нарушений ν в числе смещений на атом (СНА) и температура T облучения [7]. При уменьшении уровня радиационных нарушений при соответствующем уменьшении энергии ионов эффект гофрирования уменьшается.

Происходящий при повышенных температурах динамический отжиг радиационных нарушений может и, как это следует из данных, полученных при облучении ионами неона или аргона при температуре облучения $400\text{--}450^\circ\text{C}$, существенно уменьшить эффект гофрирования. При достаточно низком уровне первичных радиационных нарушений гофрирование не происходит. Именно на эти температуры $400\text{--}500^\circ\text{C}$ при нейтронном облучении графита приходится минимум радиационных дефектов [60] и минимум размерных изменений [61].

Достаточно высокий для гофрирования оболочки углеродного волокна из ПАН уровень радиационных нарушений ν при облучении ионами азота, неона или аргона достигается при энергиях порядка десятков кэВ, а для ионов гелия при энергиях около 1 кэВ. Это дает возможность гофрировать поверхность углеродных волокон из ПАН с помощью широкоапертурных высокопроизводительных ионных источников с низкими энергиями ионов [50, 57].

В работе [62] исследовали возможности гофрирования поверхности графитизированного и карбонизированного углеродного волокна из ПАН марки Zoltek PX35 ионами азота и аргона с энергией 30 кэВ, имеющего широкое коммерческое

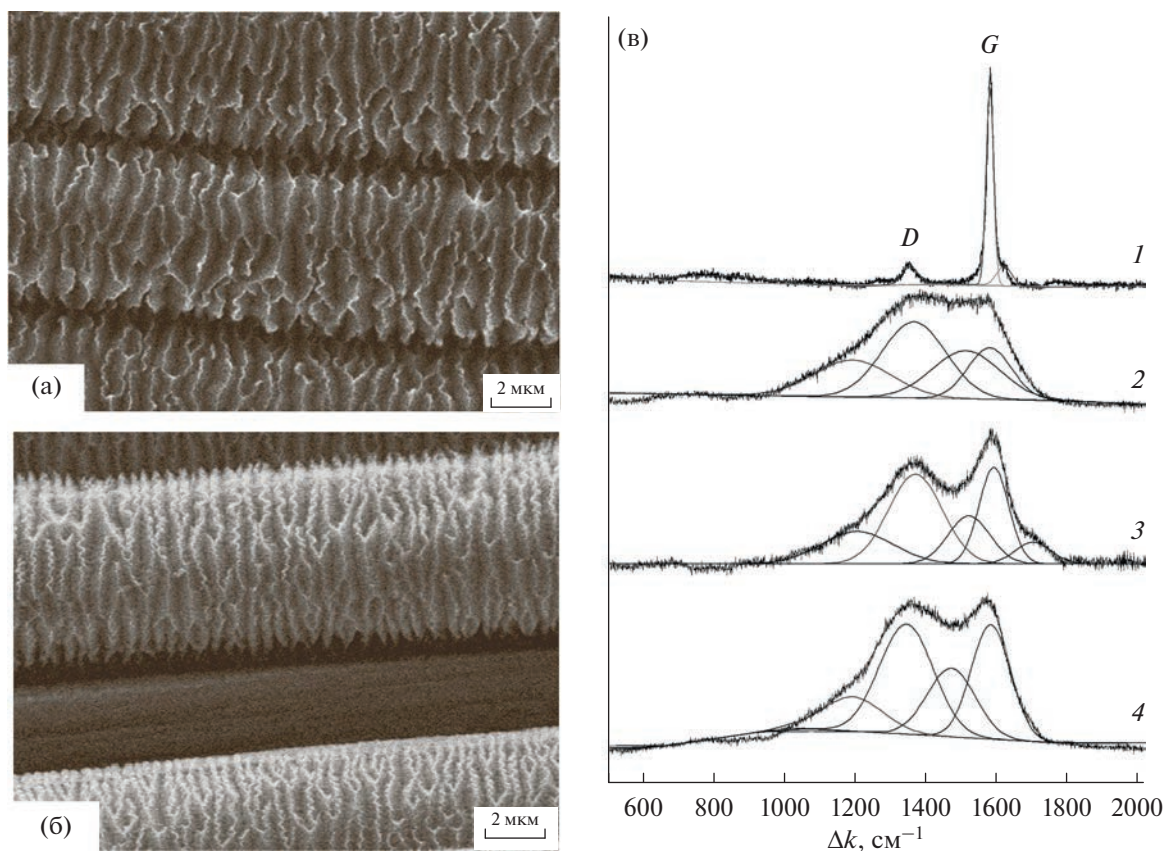


Рис. 11. РЭМ-изображения графитированного (а) и карбонизированного (б) волокна Zoltek PX35 после ионного облучения. Спектры комбинационного рассеяния света (в) графитированного (1, 2) и исходного (3, 4) волокна Zoltek PX35 до (1, 3) и после (2, 4) ионного облучения [62].

применение. Анализ поверхности и структуры образцов показал наличие гофрирования облученной поверхности как неграфитированного, так и графитированного волокна Zoltek PX35. Для облученных ионами азота неграфитированного и графитированного волокна характерен один и тот же наклон граней гофров, при отличающихся периодах следования и высотах гофров (рис. 11а, 11б).

Облучение ионами азота как неграфитированного, так графитированного волокна Zoltek PX35 приводит к разупорядочению оболочки волокна, в результате которого спектры комбинационного рассеяния света после облучения становятся похожими на спектры для углеродного волокна из ПАН на начальном этапе карбонизации со значительной (до 6 ат. %) концентрацией азота. Это позволило предположить увеличение прочности на растяжение модифицированного слоя углеродного волокна при некотором уменьшении модуля упругости, имеющее место для других углеродных материалов.

Результаты работ [54, 55] показывают, что ионно-индуцированная гофрированная структура на поверхности углеродных волокон из ПАН является термостойкой, наличие такого рельефа

приводит к значительному увеличению удельной поверхности и практически не влияет на механические свойства (рис. 12, табл. 2).

В [51–53] приведены результаты исследования и сравнение ионно-индуцированной морфологии на поверхности углеродных волокон из вискозы и ПАН (рис. 13). Видно, что на поверхности волокон из вискозы образуется пористая губчатая структура с тонкими стенками. Ее кардинальное

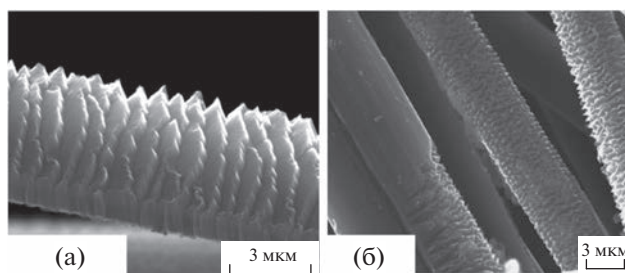


Рис. 12. РЭМ-изображения углеродного волокна из ПАН после высокодозного облучения ионами Ne^+ с энергией 30 кэВ при температуре 160°C (а) и последующей термообработке при температуре 2400°C (б) [54].

Таблица 2. Диаметр, предел прочности (σ), модуль упругости (E), относительное удлинение (ϵ) и удельная поверхность высокомодульного углеродного волокна из ПАН до и после высокодозного облучения ионами аргона энергии 30 кэВ при температуре 250°C [54]

Углеродное волокно	Диаметр, мкм	σ , ГПа	E , ГПа	ϵ , %	Удельная поверхность, м ² /г
Исходное	4.6 ± 0.3	4.4 ± 0.6	$(4.6 \pm 0.5) \times 10^2$	1.0 ± 0.1	0.5–1.5
После облучения	4.9 ± 0.3	4.2 ± 0.7	$(4.5 \pm 0.4) \times 10^2$	0.9 ± 0.1	107.0

отличие от возникшей при тех же условиях облучения гофрированной структуры на поверхности волокон из ПАН обусловлено значительными различиями структуры углеродных волокон из ПАН и вискозы.

Влияние структуры оболочки углеродного волокна на появление и тип поверхностного рельефа рассматривали также в [63–65]. Найдено, что в зависимости от формы профиля первичных радиационных нарушений (зависимости числа смещений на атом v от глубины x в мишени) геометрические параметры периодического рельефа для углеродных волокон из ПАН могут изменяться [63]. Когда максимум радиационных нарушений находится в глубине мишени, направление чередования гофров изменяется и становится поперечным (гофрами, расположенными перпендикулярно оси волокна). Изменения рельефа поверхности углеродного волокна из ПАН, связанные с релаксацией ионно-индуцированных механических напряжений через пластические процессы двойникования, лучше всего иллюстрирует сравнение результатов облучения ионами гелия с энергией 3 и 30 кэВ (рис. 14).

Сравнение результатов облучения углеродных волокон из ПАН и вискозы с различными значениями флуенса, показало значительную разницу в наблюдаемом рельефе [64]. Для углеродных волокон на основе ПАН изменение морфологии поверхности с увеличением флуенса включает последовательную трансформацию радиальной

наноразмерной (<100 нм) гофрированной структуры в продольную субмикронного (0.1–1.0 мкм) размера. Для углеродного волокна из вискозы наблюдаются две стадии формирования морфологии: образование наноразмерного гребневидного рельефа без четкого направления роста и периодичности, а при увеличении флуенса облучения их распыление с появлением пористой губчатой структуры с тонкими стенками (рис. 15). Неоднородность структуры вискозного волокна и, с другой стороны, общая низкая степень совершенства его поверхностной структуры по сравнению с углеродными волокнами из ПАН обуславливают отсутствие значительных механических напряжений в оболочке и как следствие отсутствие ярко выраженных процессов релаксации через пластическую деформацию при ионном облучении.

Влияние структуры оболочки материала на образование рельефа на поверхности углеродных волокон проявляется не только для углеродных волокон из вискозы. Облучение ионами C^+ с энергией 30 кэВ не приводит к гофрированию поверхности, углеродные волокна из ПАН остаются гладкими, в отличие от облучения ионами инертных газов и азота [65]. Необходимая для ионно-индуцированного гофрирования текстура в имплантированном углеродном слое в описанных условиях облучения не формируется.

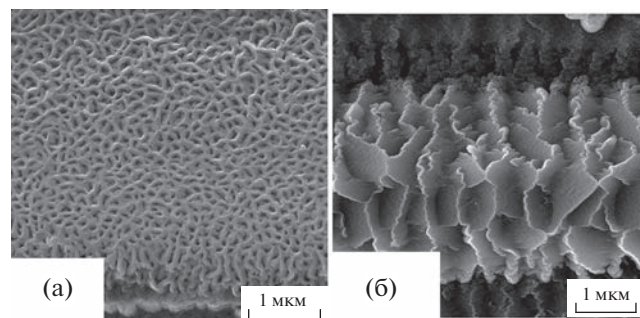


Рис. 13. РЭМ-изображения углеродных волокон из вискозы в составе преформы композита "ФЭБУС" (а) и углеродных волокон из ПАН в составе композита КУП-ВМ (б) после облучения ионами Ag^+ энергии 30 кэВ при температуре 400°C

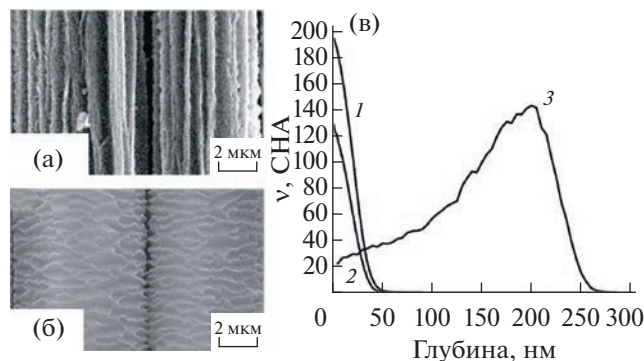


Рис. 14. РЭМ-изображения углеродных волокон из ПАН после облучения ионами He^+ с энергией 30 (а) и 3 (б) кэВ при температуре $>200^\circ C$. Профили смещений на атом (СНА) для случаев облучения ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ (1), He^+ с энергией 3 кэВ (2) и He^+ с энергией 30 кэВ. Флуенс облучения $>3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ [63].

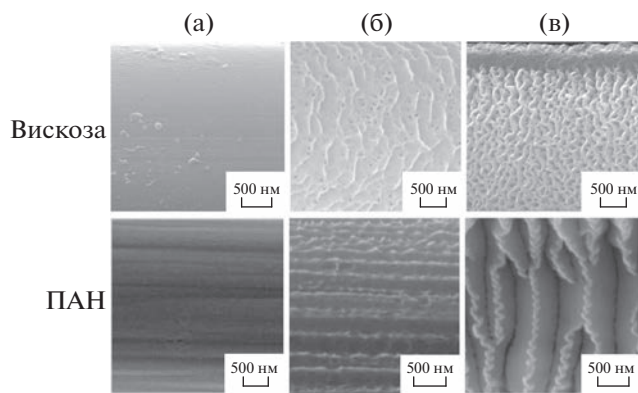


Рис. 15. Разновидности ионно-индуцированной морфологии поверхности углеродных волокон из ПАН (ВМН-4) и вискозы (ТГН-2МК), облученных ионами аргона с энергией 30 кэВ при температуре 200°C [64] при различных дозах: 0 (а); 10^{18} (б); 3×10^{18} см⁻² (в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модификация углеродных волокон была и остается актуальной для широкой области прикладных задач. Предлагаемое углеродное высоко-модульное волокно с модифицированной поверхностью необходимо для создания композита, требуемая прочность которого формируется в процессе совмещения основных его компонентов: армирующих углеродных волокон и матричного материала. Оптимальное адгезионное взаимодействие, сцепление между матрицей и волокном позволяет максимально нагружать полученный композит.

Проведенное обобщение накопленного опыта по модификации углеродных волокон показывает, что с помощью ионно-лучевой обработки можно получить развитый рельеф поверхности волокон с различной геометрией: как случайный вискеро-образный, так гофрообразный, ориентированный поперек или вдоль оси волокна. Такая обработка выгодно отличается от методов вискеризации волокна как многообразием геометрии границы раздела композита и подложки, так и тем, что снимается проблема адгезии вискеров с волокном.

Ионно-лучевая обработка позволяет модифицировать также структуру поверхности от аморфизованной до упорядоченной с разной степенью графитации и дефектности. Облучение химически активными ионами может приводить к активизации поверхности за счет образования, например, нитридов и оксидов углерода.

При рассмотрении явления ионно-индуцированного гофрирования как перспективного метода модификации углеродного волокна для технологии получения углерод-углеродных и углерод-керамических композитов выявлено, что выбор ионов азота для реализации метода представля-

ется более предпочтительным, благодаря менее жестким требованиям к температуре облучаемого волокна. Для гофрирования необходим лишь нагрев волокна выше температуры динамического отжига радиационных нарушений. К значительному увеличению производительности приводит метод с высокодозным облучением ионами гелия низких энергий.

Представляется, что ионно-лучевые методы модификации поверхности углеродных волокон могут быть полезными не только для композитов, но и для других применений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30058)

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нагорный В.Г., Котосов А.С., Островский В.С., Дымов Б.К., Лутков А.И., Ануфриев Ю.П., Барабанов В.Н., Белогорский В.Д., Кутейников А.Ф., Виргильев Ю.С., Соккер Г.А. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник / Под ред. В.П. Соседова. М.: Металлургия, 1975. 336 с.
2. Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н. Искусственный графит. М.: Металлургия, 1986. 272 с.
3. Фитцер Э., Дифендорф Р., Калнин И., Ягер Х., Хейес Б., Стензенбергер К., Адаме Д., Бруни К., Бергман Х., Гастингс Г., Нагабхушанам Т., Зенг Х., Ким С., Ри Б. Углеродные волокна и углекомпозиты. Пер. с англ. / Ред. Э. Фитцер. М.: Мир, 1988. 336 с.
4. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sugihara K., Spain I.L., Goldberg H.A. // Graphite Fibers and Filaments. Springer Series in Materials Science. Volume 5. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988. 382 p. <https://www.doi.org/10.1007/978-3-642-83379-3>
5. Pierson H.O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes. Noyes Publ., Park Ridge NJ, 1993. 415 p.
6. Фалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
7. Virgil'ev Yu.S. Kalyagina I.P. // Inorganic Materials. 2004. V. 40. Suppl. 1. P. S33. <https://www.doi.org/10.1023/B:INMA.0000036327.90241.5a>
8. Варшавский В. Я. Углеродные волокна М.: Варшавский, 2007. 500 с.
9. Мэтьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера, 2004. 408 с.
10. Gibson R.F. // Compos. Struct. 2010. V. 92. P. 2793. <https://www.doi.org/10.1016/j.compstruct.2010.05.003>
11. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. М.: САИН-ПРЕСС, 2007. 192 с.

12. Yun G., Tang S.-Y., Lu H., Zhang S., Dickey M.D., Li W. // Small Sci. 2021. V. 1. Iss. 6. P. 2000080. <https://www.doi.org/10.1002/smssc.202000080>
13. Черненко Н.М. // Перспективные материалы. 1999. № 6. С. 78.
14. Черненко Н.М. // Современные проблемы производства и эксплуатации углеродной продукции. Челябинск: Библиотека А. Миллера, 2000. С. 217.
15. Черненко Д.Н., Черненко Н.М. Щербакова Т.С. Грудина И.Г. Углеродкерамический волокнисто-армированный композиционный материал и способ его получения // Патент RU № 2684538. Оpubл. 09.04.2019.
16. Sager R.J., Klein P.J., Lagoudas D.C., Zhang Q., Liu J., Dai L. // Compos. Sci. Technol. 2009. V.69. P. 898. <https://www.doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.12.021>
17. Garcia E.J., Wardle B.L., Hart A.J., Yamamoto N. // Compos. Sci. Technol. 2008. V. 68. № 9. P. 2034. <https://www.doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.02.028>
18. Sharma S.P., Lakkad S.C. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 205. P. 350. <https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.06.055>
19. Wickss S.S., Guzman R., Wardle B.L. // Compos. Sci. Technol. 2010. V. 70. P. 20. <https://www.doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.09.001>
20. Song Q., Li K.-Z., Li H.-L., Li H.-J., Chang R. // Carbon 2012. V. 50. P. 3949. <https://www.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.03.023>
21. Wu S., Liu Y., Ge Y., Ran L., Peng K., Yi M. // Composites A. 2016. V. 90. P. 480. <https://www.doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.08.023>
22. Kinloch I.A., Suhr J., Lou J., Young R.J., Ajayan P.M. // Science. 2018. V. 362. P. 547. <https://www.doi.org/10.1126/science.aat7439>
23. Chechenin N.G., Chernykh P.N., Vorobyeva E.A., Timofeev O.S. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 275. P. 217. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.162>
24. Воробьева Е.А., Макаренко И.В., Макунин А.В., Трифонов В.А., Чеченин Н.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 8. С. 29. <https://www.doi.org/10.7868/S020735281508017X>
25. Kobzev V.A., Chechenin N.G., Bukunov K.A., Vorobyeva E.A., Makunin A.V. // Materials Today: Proceedings. 2018. V. 5. № 12. P. 26096. <https://www.doi.org/10.1016/j.matpr.2018.08.036>
26. Kushkina K.D., Shemukhin A.A., Vorobyeva E.A., Bukunov K.A., Evseev A.P., Tatarintsev A.A., Maslakov K.I., Chechenin N.G., Chernysh V.S. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2018. V. 430. P. 11. <https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2018.05.038>
27. Новиков Л.С., Воронина Е.Н., Черник В.Н., Чеченин Н.Г., Макунин А.В., Воробьева Е.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 6. С. 49. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352816060147>
28. Vorobyeva E.A., Chechenin N.G., Makarenko I.V., Kepman A.V. // J. Composites Sci. 2017. V. 1. № 6. <https://www.doi.org/10.3390/jcs1010006>
29. Vorobyeva E.A., Evseev A.P., Petrov V.L., Shemukhin A.A., Chechenin N.G. // Moscow University Physics Bull. 2021. V. 76. № 1. P. 29. <https://www.doi.org/10.3103/s0027134921010112>
30. Mashkova E.S., Molchanov V.A. Medium-Energy Ion Reflection from Solids. Amsterdam: North-Holland, 1985. 444 p.
31. Лигачева Е.А., Галаева Л.В., Гаврилов Н.В. // Физика и химия обработки материалов. 2006. № 1. С. 46.
32. Ivanov M.V., Gavrilov N.V., Belyh T.A., Ligacheva E.A., Galijeva L.V., Ligachev A.E., Sohoreva V.V. // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. P. 8326. <https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.12.034>
33. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Немов А.С., Путиримова Е.А., Тимофеев М.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2008. № 5. С. 59
34. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Virgiliev Yu.S. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2009. V. 267. P. 2778. <https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2009.05.021>
35. Авилкина В.С., Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Путиримова Е.А., Тимофеев М.А. // Физика и химия обработки материалов. 2009. № 5. С. 21.
36. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Virgiliev Yu.S. // J. Spacecraft Rockets. 2011. V. 48. P. 45. <https://www.doi.org/10.2514/1.49462>
37. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Virgiliev Yu.S. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2011. V. 269. P. 861. <https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2010.12.063>
38. Авилкина В.С., Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 8. С. 3
39. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Parilis E.S., Virgiliev Yu.S. // Horizons in World Physics. NY, USA: Nova Science Publishers, Inc., 2013. V. 280. P. 171
40. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Петров Д.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 6. С. 6.
41. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Машкова Е.С., Шульга В.И. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 4. С. 51.
42. Аникин В.А., Борисов А.М., Макунин А.В., Машкова Е.С., Овчинников М.А. // Приборы. 2017. № 12. С. 46.
43. Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Savushkina S.V., Chernenko N.M. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 941. P. 012028. <https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/941/1/012028>
44. Андрианова Н.Н., Аникин В.А., Борисов А.М., Машкова Е.С., Казаков В.А., Овчинников М.А., Савушкина С.В. // Изв. РАН. Сер. физич. 2018. Т. 82. № 2. С. 140.
45. Аникин В.А., Борисов А.М., Макунин А.В., Машкова Е.С., Овчинников М.А. // Ядерная физика и инжиниринг. 2018. Т.9. № 2. С. 122.
46. Borisov A.M., Chechenin N.G., Kazakov V.A., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2019. V. 460. P. 132. <https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2019.03.045>
47. Andrianova N.N., Borisov A.M., Makunin A.V., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1396. P. 012003. <https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/1396/1/012003>
48. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А., Макунин А.В., Машкова Е.С., Овчинников М.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 3. С. 20.

49. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А., Макунин А.В., Машкова Е.С., Овчинников М.А. // Изв. РАН. Сер. физич. 2020. Т. 84. № 6. С. 857.
50. Andrianova N.N., Anikin V.A., Borisov A.M., Gorina V.A., Makunin A.V., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Cheblakova E.G., Sleptsov V.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1313. P. 012001.
<https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/1313/1/012001>
51. Андрианова Н.Н., Бейлина Н.Ю., Борисов А.М., Машкова Е.С., Черненко Д.Н., Черненко Н.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 3. С. 15.
52. Андрианова Н.Н., Бейлина Н.Ю., Борисов А.М., Машкова Е.С., Черненко Д.Н., Черненко Н.М. // Вакуумная техника и технология. 2014. Т. 23. № 1. С. 85.
53. Borisov A.M., Makunin A.V., Mashkova E.S., Kazakov V.A., Ovchinnikov M.A., Sleptsov V.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1121. P. 012008.
<https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/1121/1/012008>.
54. Anikin V.A., Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Savushkina S.V., Chernenko D.N., Chernenko N.M. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 941. P. 012029.
<https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/941/1/012029>
55. Borisov A.M., Gorina V.A., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Cheblakova E.G., Chernenko D.N., Chernenko N.M. // Materials Today: Proceedings. 2018. V. 5. P. 26058.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matpr.2018.08.029>
56. Черненко Н.М., Черненко Д.Н., Бейлина Н.Ю., Елизаров П.Г., Борисов А.М., Машкова Е.С., Андрианова Н.Н. // Патент RU № 2560362. Оpubл. 20.08.2015.
57. Борисов А.М., Андрианова Н.Н., Аникин В.А., Машкова Е.С., Овчинников М.А., Черненко Д.Н., Черненко Н.М., Шульгина Ю.М. // Патент RU № 2689584. Оpubл.: 28.05.2019.
58. Borisov A.M., Mashkova E.S. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2007. V. 258. P. 109.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2006.12.078>
59. Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2008. № 1. С. 58.
60. Платонов П.А., Штромбах Я.И., Карпунин В.И., Виргильев Ю.С., Чугунов О.К., Трофимчук Е.И. // Атомноводородная энергетика и технология. Вып. 6. М.: Энергоатомиздат, 1984. С. 77.
61. Виргильев Ю.С., Чугунова Т.К., Макаренченко В.Г., Муравьева Е.В. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1984. Т. 20. № 8. С. 1378.
62. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Высотина Е.А., Тимофеев М.А., Машкова Е.С., Овчинников М.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 3. С. 24.
63. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Timofeyev M.A., Vysotina E.A. // Vacuum. 2021. V. 188. P. 110177.
<https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110177>
64. Andrianova N.N., Borisov A.M., Makunin A.V., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Vysotina E.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1713. P. 012005.
<https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/1713/1/012005>
65. Борисов А.М., Машкова Е.С., Тимофеев М.А., Овчинников М.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 5. С. 26.

Ion-Beam Surface Modification of Carbon Fibers

N. N. Andrianova¹, A. M. Borisov^{1, 2, *}, E. S. Mashkova³, M. A. Ovchinnikov³, I. V. Suminov²

¹Moscow Aviation Institute (National research university), Moscow, 125993 Russia

²Moscow State University of Technology "STANKIN", Moscow, 127055 Russia

³Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics of Moscow State University, Moscow, 119997 Russia

*e-mail: anatology_borisov@mail.ru

Carbon fibers are used in the production of automobiles, airplanes, sporting goods, energy, and biomedicine due to their unique properties such as high specific strength, high specific tensile strength, low coefficient of thermal expansion, and low density. The research and development of both the technology of carbon fibers production and their modification for a wide range of applications have been and remain relevant. The summary of the accumulated experience in the modification of carbon fibers shows that ion-beam treatment allows to obtain a variety of geometry of the developed surface topography, in particular, whisker-shaped and corrugated oriented across or along the fiber. Such processing compares favorably with ordinary fiber whiskering both by a variety of geometry of the composite interface, and by the absence of the problem of whisker-fiber adhesion. Ion-beam treatment also makes it possible to modify the surface layer structure from amorphized to ordered with different degrees of graphitization. Irradiation with chemically active ions leads to functionalization of carbon fiber due to formation, for example, of nitrides and carbon oxides. The choice of nitrogen ions for the technology of carbon-carbon and carbon-ceramic composites seems to be more preferable due to less stringent requirements for the temperature of the irradiated fiber. For ion-beam corrugation of polyacrylonitrile-based carbon fiber surface, only its heating above the temperature of dynamic annealing of radiation damage is required. The use of helium ions in technological plasma acceleration systems leads to a significant efficiency increase in ion-beam processing.

Keywords: carbon fiber, surface modification, high-fluence ion irradiation, nitrogen ions, noble gas ions, ion-induced corrugation.

УДК 621.793.14

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Y–Al–O С ПОМОЩЬЮ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. А. Ю. Назаров^{a, *}, Э. Л. Варданян^a, А. А. Маслов^a,
А. А. Николаев^a, К. Н. Рамазанов^a, А. М. Хусаинова^a, А. Н. Шмаков^b

^aУфимский государственный авиационный технический университет,
Уфа, 450022 Россия

^bИнститут ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: nazarov_almaz15@mail.ru

Поступила в редакцию 12.07.2022 г.

После доработки 07.09.2022 г.

Принята к публикации 07.09.2022 г.

Проведено исследование термобарьерного покрытия на основе системы Y–Al–O с использованием синхротронного излучения. Покрытие было нанесено на образцы из молибдена методом вакуумно-дугового осаждения с двух однокомпонентных катодов из алюминия и иттрия. При помощи синхротронного излучения исследована фазовая стабильность покрытия при нагреве образца до 1500°C в вакууме. Установлено, что покрытие после осаждения имеет аморфную структуру, при достижении температуры 1160–1170°C происходит кристаллизация, других фазовых превращений в покрытии в процессе нагрева не обнаружено. Определен качественный фазовый состав покрытия, а также оценены микронапряжения в покрытии, результаты демонстрируют отсутствие микронапряжений в покрытии. По итогам проведенных исследований разработан принципиально новый способ синтеза термобарьерных покрытий на основе системы Y–Al–O, при котором полученное покрытие состоит из оксидов YAlO₃ (преимущественно), Y₂O₃ и интерметаллида YAl₂.

Ключевые слова: плазменная обработка, вакуумно-дуговое осаждение, термобарьерное покрытие, синхротронное излучение, рентгеноструктурный анализ, микронапряжение.

DOI: 10.31857/S1028096023040155, EDN: JRUDAN

ВВЕДЕНИЕ

Для повышения мощности и КПД газотурбинных двигателей необходимо повышать температуру газов перед турбиной такого двигателя. В связи с этим необходимо защищать детали газотурбинных двигателей от воздействия высоких температур и газового потока. На сегодняшний день для защиты лопаток газотурбинных двигателей традиционно применяют многослойные покрытия, которые состоят из внутреннего слоя на основе MeCrAlY или системы NiAlPt и внешнего термобарьерного слоя на основе ZrO₂–Y₂O₃ [1–4]. Использование данных покрытий на лопатках позволило увеличить срок службы двигателя даже при температурах, превышающих температуру плавления суперсплава 1300°C, тем самым повысив эффективность работы двигателя [5–7].

В настоящее время широко используемым материалом для термобарьерных покрытий является диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (6–8 вес. %), в литературе обозначаемый YSZ [8–10]. В работе [12] доказано, что такое

покрытие более устойчиво к коррозии Na₂SO₄ и V₂O₅, чем покрытие, стабилизированное CaO или MgO. Покрытие типа YSZ обладает одним из самых низких коэффициентов теплопроводности при сравнении с другими керамическими материалами (≤ 2.3 Вт/(м · К) при 1000°C). Также YSZ имеет высокий температурный коэффициент линейного расширения по сравнению с другими керамическими материалами (11×10^{-6} К⁻¹), что способствует снижению напряжений между подложкой и покрытием [9, 10, 12–14].

Однако YSZ не подходит для реактивных и/или газотурбинных двигателей следующего поколения, рабочая температура которых выше 1500°C, по следующим причинам. Во-первых, в YSZ при температуре ~1300°C происходят фазовые превращения и спекание, что ухудшает стойкость покрытия. Во-вторых, недостаточно низкая теплопроводность для дальнейшего повышения рабочей температуры реактивных и/или газотурбинных двигателей [5]. Также эти покрытия обладают высокой концентрацией вакансий ионов

кислорода, которые при высокой температуре способствуют переносу кислорода и окислению связующего покрытия на границе раздела керамика–связующее покрытие, а именно образованию оксидного слоя между термобарьерным и жаростойким покрытием, что приводит к отслоению термобарьерного покрытия [11].

В связи вышесказанным совершенствование и поиск новых термобарьерных покрытий для лопаток газотурбинных двигателей является актуальной задачей. Перспективным кандидатом для замены покрытия YSZ является система Y–Al–O. На основе теоретических расчетов авторами [15] было спрогнозировано, что соединения $Y_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$ и $Y_4Al_2O_9$ могут обладать меньшим коэффициентом теплопроводности, чем YSZ. Результаты расчетов показали, что $Y_4Al_2O_9$ обладает меньшим коэффициентом теплопроводности, чем $Y_3Al_5O_{12}$ и $YAlO_3$, который составляет всего 1.10 Вт/(м · К) [16–18].

Исходя из этого, целью настоящей работы являлось *in situ* исследование структурно-фазового состояния покрытия на основе системы Y–Al–O, полученного методом вакуумно-дугового осаждения, с использованием рентгеновской дифракции синхротронного излучения при высоких температурах.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследования было выбрано покрытие на основе системы Y–Al–O, нанесенное на молибденовую подложку МЧ (ГОСТ 25442-82) на модернизированной установке ННВ-6.6-И1. Подложка из молибдена была выбрана для того, чтобы при исследовании качественного фазового состава покрытия рефлексy основы не совпадали с рефлексами покрытия. Во время напыления ток на алюминиевом катоде составлял 120 А, ток на иттриевом катоде составлял 150 А, напряжение смещения на подложке составляло 200 В. Осаждение покрытия происходило в течение 1 ч.

Фазовый состав и фазовая стабильность покрытия при нагреве до 1500°C были исследованы в Сибирском Центре Синхротронного и Терагерцового Излучения в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, г. Новосибирск. Эксперименты выполнены на каналах синхротронного излучения № 2 и № 6 накопителя электронов ВЭПП-3. Эксперимент по определению фазового состава покрытий при нормальных условиях проводили с использованием прецизионного дифрактометра станции “Аномальное Рассеяние” (канал № 2) в режиме скользящего падения излучения на образец. Рабочая длина волны излучения $\lambda = 0.154$ нм. Рентгенограммы исходного образца и образца после нагрева получены в диапазоне углов $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом ска-

нирования $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ при фиксированном значении $\theta = 5^\circ$. Высокотемпературное исследование проведено на станции “Прецизионная дифрактометрия II”, канал № 6. Нагрев образцов осуществляли в рентгеновской высокотемпературной камере Anton Paar НТК-2000 со скоростью 15°C/мин. Рентгенограммы регистрировали однокоординатным позиционно-чувствительным детектором ОД-3М-350 производства ИЯФ СО РАН в диапазоне углов $2\theta = 28^\circ\text{--}58^\circ$ со временем экспозиции 1 мин. Рабочая длина волны излучения $\lambda = 0.172$ нм.

Схема проведения эксперимента при одновременном осаждении покрытия из двух электродуговых испарителей с однокомпонентными катодами с вращением рабочего стола вокруг своей оси при различных скоростях ($\omega = 0.5\text{--}6.0$ об./мин) представлена на рис. 1.

Для проведения качественного рентгенофазового анализа покрытий после их осаждения образцы были отожжены в вакуумной печи в следующем режиме: сначала проведен нагрев со скоростью 10°C/мин, затем – выдержка при 800°C в течение 1 ч. Отжиг образцов необходим для того, чтобы качественно определить фазовый состав покрытия, так как после нанесения покрытия имеет аморфную структуру.

Оценку размеров области когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжений проводили путем построения диаграммы Вильямсона–Холла, демонстрирующей зависимость ширины дифракционных линий от угла дифракции или, что вернее, от вектора рассеяния $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$, где θ – угол дифракции, λ – длина волны излучения.

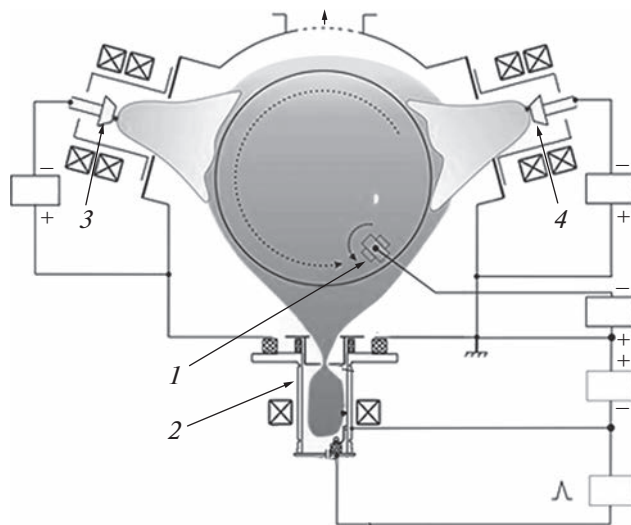


Рис. 1. Схема проведения эксперимента при одновременном осаждении покрытия с вращением рабочего стола на установке ННВ-6.6-И1: 1 – держатель образцов; 2 – плазменный источник с полым катодом; 3 – алюминиевый катод; 4 – иттриевый катод.

Диаграмма Вильямсона–Холла представляет собой график в координатах “ $4\sin\theta - B\cos\theta$ ”, где θ – угол дифракции, B – ширина дифракционных линий одной фазы. В этом случае тангенс угла наклона графика дает величину микронапряжений, а отсечка графика на оси ординат обратно пропорциональна размеру ОКР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структурно-фазового состояния в диапазоне температур 30–1500°C в режиме реального времени

На рентгенограмме образца покрытия Y–Al–O в исходном состоянии присутствует широкий максимум в области $2\theta \sim 35^\circ$, свидетельствующий о наличии аморфной фазы. В процессе нагрева образца на рентгенограммах никаких изменений, кроме сдвига рефлексов в область меньших углов вследствие теплового расширения, не обнаружено вплоть до температуры 1150°C. При температуре $\sim 1160^\circ\text{C}$ – 1170°C происходит резкое изменение фазового состава образца: исчезают рефлексы исходных кристаллической и аморфной фаз, появляются рефлексы фазы YAlO_3 и оксида иттрия Y_2O_3 . На рис. 2 показан набор рентгенограмм при различных температурах в традиционном представлении “угол дифракции–интенсивность”, а на рис. 3 – в представлении проекции интенсивности на плоскость “угол дифракции–температура”. Результаты съемки показывают, что непосредственно после нанесения материала покрытия имеет аморфную структуру, которая приобретает кристаллическое строение после отжига при температуре 800°C в течение 1 ч в вакууме или при нагреве образца до температуры 1500°C, без выдержки, при достижении температуры 1160°C происходит формирование кристаллической фазы.

Образец покрытия Y–Al–O, подвергнутого предварительной термообработке при температуре 800°C и исследованный на дифрактометре высокого разрешения станции “Аномальное Рассеяние” (канал № 2), состоит преимущественно из целевого соединения YAlO_3 с включением оксида иттрия Y_2O_3 и интерметаллида Al_2Y . Рефлексы полученных фаз, измеренные методом дифракции, оказались достаточно узкими, поэтому можно утверждать, что размеры ОКР этих фаз $D \sim 100$ нм и более (рис. 4).

Оценка микронапряжений в покрытии Y–Al–O/Mo

Оценивать микронапряжения или другие структурные параметры материалов возможно лишь тогда, когда достоверно известен фазовый состав и отсутствует значительное перекрывание рефлексов различных фаз. В системе Y–Al–O фазовый состав покрытия определен однозначно (рис. 5).

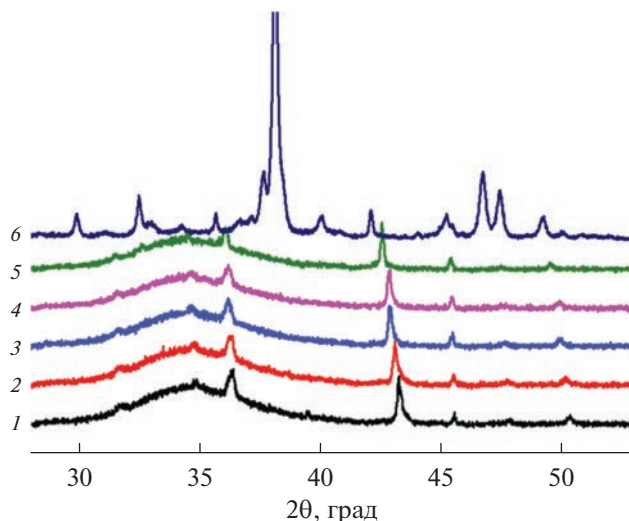


Рис. 2. Рентгенограммы образца Y–Al–O при температурах 30 (1); 300 (2); 550°C в начале выдержки (3); 550°C в конце выдержки (4); 900 (5); 1500°C (6).

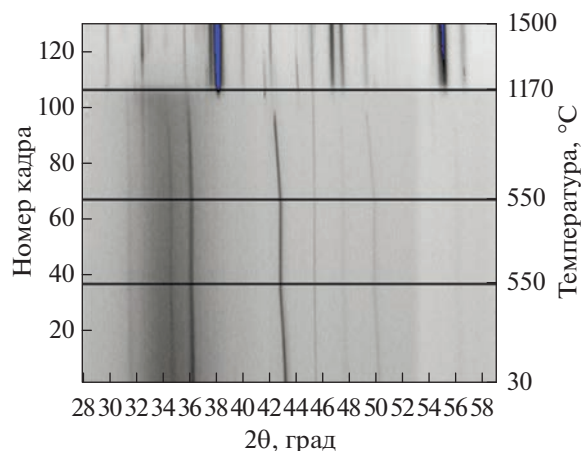


Рис. 3. Рентгенограмма образца Y–Al–O в представлении проекции интенсивности на плоскость “угол дифракции–температура”.

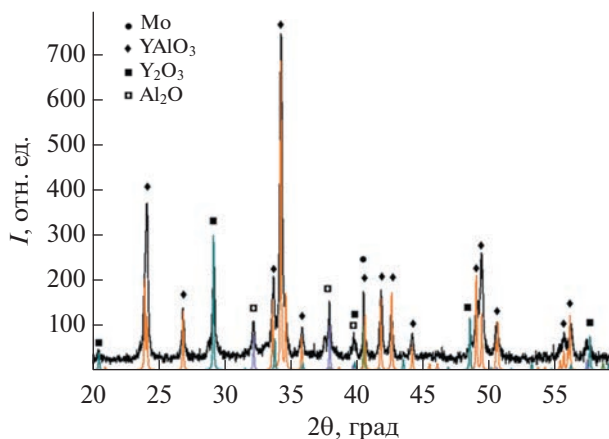


Рис. 4. Фазовый состав покрытия Y–Al–O по данным рентгеновской дифракции.

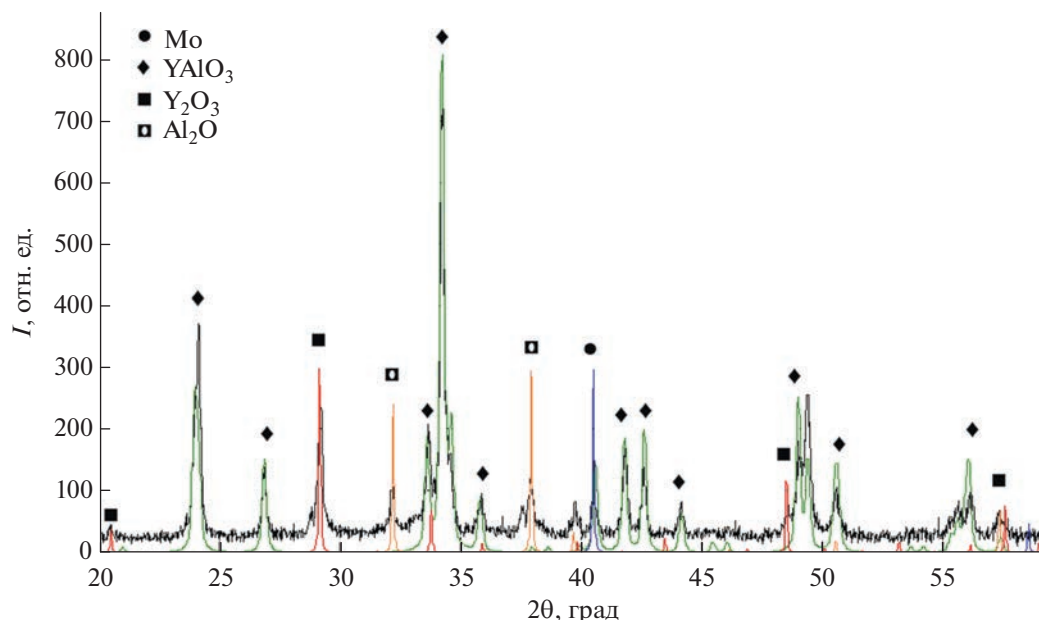


Рис. 5. Фазовый состав покрытия Y–Al–O/Mo по данным рентгеновской дифракции.

Для простых оценок размеров ОКР и микронапряжений в многофазной системе с хорошо определяемыми рефлексами достаточно метода, основанного на зависимости ширин дифракционных линий от угла дифракции или, что вернее, от вектора рассеяния. На рис. 6 представлена диаграмма Вильямсона–Холла для фазы $YAlO_3$ в образце покрытия Y–Al–O/Mo. Эта фаза имеет ромбическую симметрию, имеется возможность для анализа структуры параметров выбирать одиночные рефлексы, которые не перекрываются рефлексами других фаз, имеют достаточную интенсивность. Указанным требованиям удовлетворяют рефлексы с индексами 111, 200, 121, 002, 220 и 022. Из рис. 6 видно, что в пределах оцениваемых погрешностей график Вильямсона–Холла для

этих рефлексов имеет нулевой наклон с отсечкой на оси ординат в области 0.002. Отсюда можно заключить, что размеры ОКР фазы $YAlO_3$ имеют среднее значение ~ 50 нм, а величина микронапряжений в этой фазе близка к нулю.

Образец Y–Al–O/Mo был прогрет в высокотемпературной вакуумной рентгеновской камере до температуры 1500°C . В результате прогрева был получен фазовый состав, с хорошей точностью совпадающий с фазовым составом образца, предварительно прогретого в лабораторной печи до температуры 800°C и исследованного с помощью дифрактометра высокого разрешения на станции “Аномальное Рассеяние”. Можно с уверенностью утверждать, что температурная обработка покрытия при 1500°C приводит к практически полной релаксации микронапряжений в покрытии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были проведены исследования покрытия системы Y–Al–O, в частности $YAlO_3$, полученный методом катодно-дугового осаждения. Толщина полученных покрытий составляла около 10 мкм за 1 ч напыления. После осаждения покрытие имело аморфную структуру и кристаллизовалось после отжига или при нагреве образца. Методами рентгеновской дифрактометрии *in situ* было изучено строение покрытия. Опираясь на данные рентгенофазового анализа, можно сказать, что ступенчатый отжиг позволяет получить преимущественно соединение $YAlO_3$ с некоторым количеством оксида иттрия Y_2O_3 и

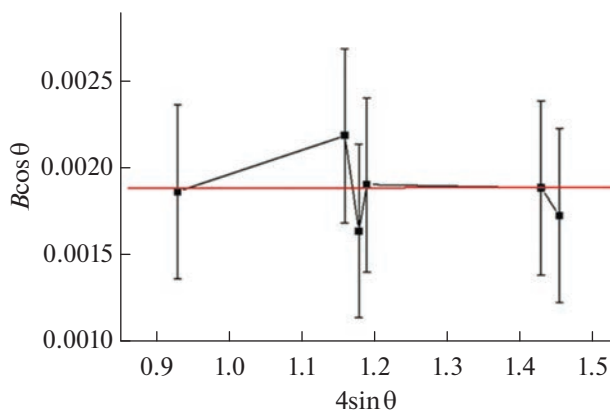


Рис. 6. Диаграмма Вильямсона–Холла для фазы Y–Al–O.

интерметаллида YAl_2 . При нагреве до температуры 1160°C в покрытии частично сохраняется аморфная структура, при превышении данного значения температуры, покрытие кристаллизуется и появляется фаза $YAlO_3$. Разработанные покрытия могут быть рекомендованы для применения в авиационной промышленности, в качестве жаростойких покрытий на лопатки турбины, после проведения дополнительных испытаний на многоцикловые нагрузки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования (проект № 075-15-2021-1348).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Riallant F., Cormier J., Longuet A. // Metall. Mater. Trans. A. 2014. V. 45. P. 351.
<https://www.doi.org/10.1007/s11661-013-1961-y>
2. Kunal M., Luis N., Calvin M.D. // Industrial & Engineering Chem. Res. 2021. V. 60. № 17. P. 6061.
<https://www.doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00788>
3. Zhang C., Lv P., Xia H., Yang Z., Konovalov S. // Vacuum. 2019. V. 167. P. 263.
<https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.06.022>
4. Alymov M.I., Stolin A.M., Bazhin P.M. // Industrial Laboratory. Materials Diagnostics. 2022. V. 88. № 2. P. 40.
<https://www.doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-2-40-48>
5. Bin L., Yuchen L., Changhua Z. // J. Mater. Sci. Technol. 2019. V. 35. № 5. P. 833.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jmst.2018.11.016>
6. Yoo Y.S. // Korean J. Chem. Eng. 2014. V. 17. P. 1.
7. Vaßen R., Jarligo M.O., Steinke T., Mack D.E., Stöver D. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 205. № 4. P. 938.
<https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.151>
8. Uwe S. // Aerospace Sci. Technol. 2003. V. 7. № 1. P. 73.
[https://www.doi.org/10.1016/S1270-9638\(02\)00003-2](https://www.doi.org/10.1016/S1270-9638(02)00003-2)
9. Clarke D., Oechsner M., Padture N. // MRS Bulletin. 2012. V. 37. № 10. P. 891.
<https://www.doi.org/10.1557/mrs.2012.232>
10. Padture N. // Nature Mater. 2016. V. 15. P. 804.
<https://www.doi.org/10.1038/nmat4687>
11. Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D. // J. Europ. Ceram. Soc. 2004. V. 24. № 1. P. 1.
[https://www.doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://www.doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8)
12. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 1. С. 17.
13. Bacos M.-P., Dorvaux J.-M., Lavigne O. et al. // Aerospace Lab. 2011. Iss. 3. P. AL03-03.
14. Shi M., Xue Zh., Zhang Zh. et al. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 395. P. 125913.
<https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125913>
15. Zhan X., Li Zhen, Liu B. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. № 4. P. 1429.
<https://www.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05118.x>
16. Xin Z., Zhenhua X., Xizhi F. // Mater. Lett. 2014. V. 134. P. 146.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.027>
17. Lu Z. et al. // Materials Today: Proceedings. 2014. V. 1. № 1. P. 35.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matpr.2014.09.009>
18. Zhou X., Xu Zh., Fan X. et al. // Mater. Lett. 2014. V. 134. P. 146.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.027>

Investigation of the Thermo Barrier Coatings of the Y–Al–O System Using Synchrotron Radiation

A. Yu. Nazarov¹*, E. L. Vardanyan¹, A. A. Maslov¹, A. A. Nikolaev¹, K. N. Ramazanov¹,
A. M. Khusainova¹, A. N. Shmakov²

¹Ufa State Aviation Technical University, Ufa, 450022 Russia

²Budker Institute of Nuclear Physics of Siberian Branch RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: nazarov_almaz15@mail.ru

Y–Al–O thermal barrier coating was investigated using synchrotron radiation. Y–Al–O coating was deposited on molybdenum substrate using cathodic-arc deposition with two elemental cathodes made from aluminum and yttrium respectively. Phase evolution was investigated during samples heating up to 1500°C in vacuum. It was found that as-deposited coating has amorphous structure and crystallization process take place at 1160 – 1170°C , no another phase transformations was observed. Qualitative phase composition of coating as well as microstresses in film were determined. The results of evaluation demonstrates lack of microstresses in obtained coating. Obtained results demonstrates a possibility of Y–Al–O coating deposition by cathodic arc deposition Arc-PVD technology, and deposited coating consist of $YAlO_3$ (predominantly), Y_2O_3 oxides and YAl_2 intermetallic.

Keywords: plasma treatment, vacuum arc deposition, thermal barrier coating, synchrotron radiation, X-ray diffraction analysis, microstress.

УДК 538.9

ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ЭФФЕКТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТРИСИЛОКСАНОВЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА С ОКСИДОМ ТИТАНА МЕТОДОМ НЕЙТРОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

© 2023 г. И. В. Гапон^a, М. О. Кузьменко^b, М. В. Авдеев^{b, c, *}, Н. А. Иванова^d

^aЦентр энергетических исследований, Будапешт, 1121 Венгрия

^bЛаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка,

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская область, 141980 Россия

^cГосударственный университет “Дубна”, Дубна, Московская область, 141980 Россия

^dЛаборатория фотоники и микрофлюидики, Тюменский государственный университет, Тюмень, 625003 Россия

*e-mail: avd@nfjinr.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 22.10.2022 г.

Принята к публикации 22.10.2022 г.

Показана возможность применения нейтронной рефлектометрии зеркального отражения для изучения водных трисилоксановых растворов при переходе в состояние суперсмачивания. Рассмотрена адсорбция трисилоксановых поверхностно-активных веществ из раствора на умеренно гидрофобную поверхность (оксидированная пленка титана) с ростом температуры до точки помутнения раствора. Для выяснения роли гидрофобной части молекул трисилоксановых поверхностно-активных веществ в эффекте суперсмачивания проведено сравнение с растворами неионогенного углеводородного поверхностно-активного вещества с аналогичными полиоксиэтиленовыми цепями.

Ключевые слова: растворы поверхностно-активных веществ, суперсмачиватели, нейтронная рефлектометрия.

DOI: 10.31857/S1028096023040064, **EDN:** JJZKKO

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) на основе трисилоксанов известны как суперсмачиватели [1] и широко используются в сельском хозяйстве для снижения поверхностного натяжения водных растворов пестицидов с целью увеличения площади покрытия листьев растений [2, 3]. Однако не всегда свойства ПАВ удовлетворяют экологическим требованиям [4], что обуславливает поиск суперсмачивающих ПАВ, совмещающих высокую эффективность смачивания и бионейтральность. Для расширения класса суперсмачивающих ПАВ важно понимать детально механизм эффекта суперсмачивания, который до сих пор остается открытым вопросом [1]. Предыдущие исследования [5–8] указывают на то, что данный механизм, вероятно, связан с образованием многослойных агрегатов молекул трисилоксанового ПАВ в объеме и на границах раздела. Были предложены два условия, при которых растворы трисилоксановых ПАВ проявляют сверхрастекание на гидрофобных поверхностях: температура растворов близка к точке помутнения T_{cp} и концентрация ПАВ должна быть выше кри-

тической концентрации смачивания. При данной концентрации переход от частичного смачивания, наблюдаемого при критической концентрации мицеллообразования, к полному смачиванию гидрофобной поверхности.

Целью настоящей работы было исследование влияния изменения температуры на структурную организацию трисилоксановых ПАВ в водных растворах на границе раздела с твердой поверхностью с помощью нейтронной рефлектометрии зеркального отражения. Изучаемые растворы находились в контакте с тонкой металлической пленкой (титан) с приповерхностным оксидом для увеличения угла смачивания растворов до перехода в состояние суперсмачивания. Рассматривали растворы двух типов: коммерческую смесь трисилоксанов Silwet L-77 и раствор одного из компонентов этой смеси ТЕО₉. Дополнительно проводили сравнение с растворами углеводородного ПАВ (монододециловый эфир октаэтиленгликоля), содержащего в своем составе сравнимое с суперсмачивающими ПАВ число этокси-групп (ЕО_n). Данный ПАВ широко используется на практике в качестве детергента.

Таблица 1. Характеристики исследуемых ПАВ: критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), критическая концентрация суперсмачивания (ККС), молярная масса (M_w), температурная точка помутнения (T_{cp})

ПАВ	Формула	ККМ, г/л (25°C)	ККС, г/л (25°C)	M_w , г/моль	T_{cp} , °C
Silwet L-77	$((CH_3)_3SiO)_2Si(CH_3)(CH_2)_3(OCH_2CH_2)_{7.5}OCH_3$	0.067–0.1 [6]	0.244 [6]	610	40–41 [5]
ТЕО ₉	$((CH_3)_3SiO)_2Si(CH_3)(CH_2)_3(OCH_2CH_2)_9OH$	0.11 [6]	0.42–0.49 [6]	676	32–35 [5]
C ₁₂ EO ₈	$CH_3(CH_2)_{11}(OCH_2CH_2)_8OH$	0.0361 [9]	–	538.75	78 [9]

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Характеристики исследуемых ПАВ и их водных растворов приведены в табл. 1. Коммерческую смесь трисилоксанов Silwet L-77 (среднее число этокси-звеньев $n = 7.5$) и отдельный компонент ТЕО₉ (число этокси-звеньев $n = 9$) растворяли в тяжелой воде (D₂O) концентрацией $c = 1.5$ ККС (ККС – критическая концентрация смачивания). Углеводородный ПАВ C₁₂EO₈ (Sigma-Aldrich) растворяли в D₂O концентрацией $c = 5$ ККМ (ККМ – критическая концентрация мицеллообразования). Во всех случаях при растворении использовали ультразвуковую ванну.

Эксперимент по нейтронной рефлектометрии повторял концепцию, реализованную ранее в электрохимической ячейке [10–12]. В такой ячейке используется массивная кремниевая подложка (продукция Holm GmbH) в виде прямоугольного параллелепипеда размером $8.5 \times 5 \times 1.5$ см с шероховатостью рабочей поверхности менее 1 нм и предварительно напыленной (магнетронное напыление, ПИЯФ НИЦ КИ, Гатчина) на нее металлической пленкой (толщина 50.2 нм, шероховатость менее 0.8 нм по контрольным данным рентгеновской рефлектометрии зеркального отражения). После напыления пленку выдерживали на воздухе при нормальных условиях ($T = 20^\circ\text{C}$), что обеспечивало ее окисление до диоксида титана на глубину до 2.7 нм с достаточно размытой внутренней границей (внутренняя шероховатость более 1 нм) согласно [13]. Характеристики смачивания поверхности диоксида титана измеряли методом сидячей капли с помощью гониометра ОСА 15 (DataPhysics Instruments, Германия). Статистический краевой угол (Θ_c) капли дистиллированной воды на данной поверхности составил около 80° . Критическое поверхностное натяжение поверхности, измеренное методом Зисмана, $\gamma_c = 39.2 \pm 1.1$ мН/м. Свободную энергию поверхности определяли по модели межфазного взаимодействия Оуэнса–Вендта–Рабея–Кельбле с использованием дистиллированной воды и диодметана. Величины полярной и дисперсионной компонент свободной энергии рабочей поверхности составили $\gamma_p = 6.76$ и $\gamma_d = 34.22$ мН/м, что говорит о ее умеренной гидрофобности. Кинетику смачивания поверхности диоксида титана водными растворами исследуемых ПАВ (Silwet L-77 и ТЕО₉ при $c = 1.5$ ККС и C₁₂EO₈ при $c = 5$ ККМ)

измеряли как зависимость косинуса краевого угла смачивания ($\cos\Theta$) от времени растекания капли объемом 3 мкл.

Измерения методом нейтронной рефлектометрии зеркального отражения проводили на времяпролетном рефлектометре ГРЭИНС с горизонтальной плоскостью образца на импульсном реакторе ИБР-2 ОИЯИ (г. Дубна, Россия) [14]. Плоскоколлимированный нейтронный пучок направляли на границу раздела с раствором через кристалл. Использовали геометрию “пучок снизу” [11, 12]. Диапазон длин волн нейтронов составлял $\lambda = 0.1–0.9$ нм (тепловой режим замедлителя, $T = 300$ К), угол скольжения пучка относительно границы раздела $\theta = 7$ мрад. Использование тяжелой воды в качестве растворителя обеспечивало положительный контраст между жидкой фазой и подложкой, что позволяло наблюдать полное отражение от границы раздела при некотором критическом значении перпендикулярной (относительно поверхности подложки) составляющей вектора рассеяния $q_z = 4\pi\theta/\lambda$. В случае растворов трисилоксановых ПАВ перед экспериментом флакон с исследуемым раствором и подложку в ячейке раздельно охлаждали до 15°C , после чего заливали раствор в ячейку. Раствор C₁₂EO₈ заливали в ячейку при комнатной температуре $T = 20^\circ\text{C}$. Измерения кривой отражения проводили при разных температурах, ступенчато повышая ее на $5–15^\circ\text{C}$ до достижения точки помутнения T_{cp} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 для сравнения представлены химические структуры молекул исследуемых ПАВ. Задачей эксперимента по нейтронной рефлектометрии была оценка по кривым отражения различий в организации водных растворов данных ПАВ в приграничной области с поверхностью диоксида титана и сравнение эволюций кривых отражения при повышении температуры системы. На рис. 2 показаны кривые отражения для трех исследуемых растворов с приблизительно одинаковой концентрацией ПАВ (1.5 ККС для трисилоксанов и 5 ККМ для C₁₂EO₈) при минимальной температуре измерения (для C₁₂EO₈ она несколько выше вследствие более высокой точки помутнения). Модуляция кривой отражения в виде последовательности пиков для всех систем есть результат присутствия тонкой пленки Ti на поверхности

Silwet L-77

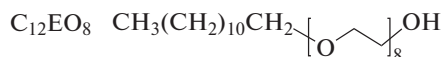
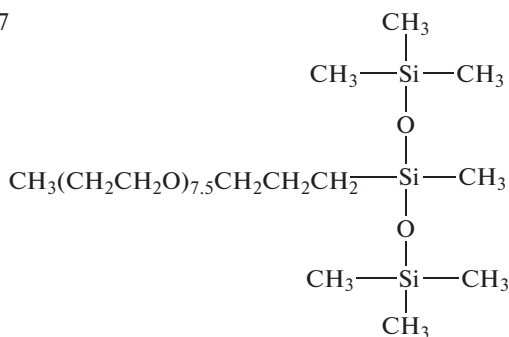


Рис. 1. Химическая структура молекул исследуемых ПАВ.

кремния. Для сравнения на рис. 2 показана кривая отражения, которая наблюдалась бы в случае отсутствия ПАВ в растворителе (D_2O) при полном контакте растворителя с пленкой (в реальности осуществление такого контакта из-за высокого краевого угла невозможно). Наблюдается существенное различие, так как в случае растворов ПАВ адсорбция молекул ПАВ на приповерхностный диоксид титана приводит к появлению эффективного слоя (или слоев), что дополнительно модулирует кривую отражения. Также из-за сильного различия в амплитуде пиков модельной кривой для чистой D_2O можно говорить о существенном различии в соотношении контрастов между компонентами на границе раздела, из чего следует, что концентрация ПАВ в приповерхностной области существенно влияет на плотность длины рассеяния (ПДР) раствора. Действительно, ПДР раствора в окрестности границы раздела можно оценить исходя из критической точки $q_{zc} \approx 0.138 \text{ нм}^{-1}$ для полного отражения на кривых на рис. 2 согласно выражению:

$$q_{zc} = 4[\pi(\rho_2 - \rho_1)]^{1/2}, \quad (1)$$

где ρ_2 , ρ_1 – ПДР раствора и подложки соответственно. ПДР подложки (Si) составляет $\rho_1 = 2.074 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Из (1) следует, что $\rho_2 = 5.86 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, что существенно меньше ПДР тяжелой воды ($6.34 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$). Если учесть факт, что ПДР ПАВ лежит в окрестности нулевой плотности, то оценка объемной доли ПАВ в приповерхностной области дает порядка 8%. Таким образом, можно говорить о сильном взаимодействии молекул ПАВ с адсорбционным слоем в приповерхностной области.

Приближение однородного слоя на поверхности оксида титана для раствора C_{12}EO_8 дает наилучшую подгонку, представленную на рис. 3. Видно, что эта модель очень грубо передает особенности кривой отражения. Характерные толщина и ПДР дополнительного слоя составляю

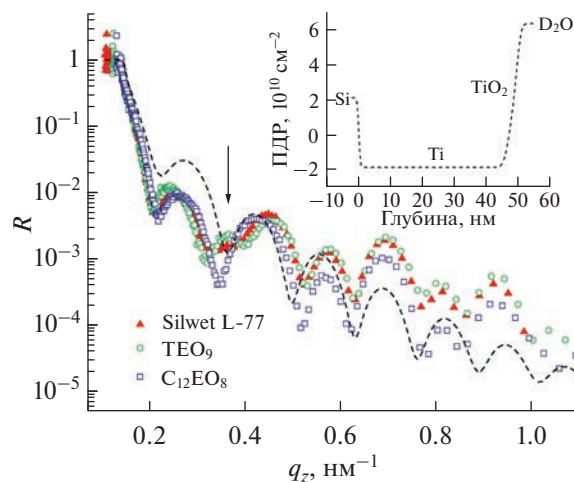


Рис. 2. Экспериментальные кривые отражения (точки) исследуемых водных растворов ПАВ при минимальной температуре: Silwet L-77 (концентрация 1.5 ККС, $T = 15^\circ\text{C}$), TEO_9 (концентрация 1.5 ККС, $T = 15^\circ\text{C}$), C_{12}EO_8 (концентрация 5 ККС, $T = 20^\circ\text{C}$). Стрелкой отмечено существенное различие в поведении кривых отражения для растворов трисилоксанов Silwet L-77 и TEO_9 . Штриховая кривая – кривая отражения, ожидаемая для исследуемой границы раздела в отсутствие ПАВ в растворителе при условии полного смачивания; на вставке показан соответствующий профиль распределения ПДР по глубине.

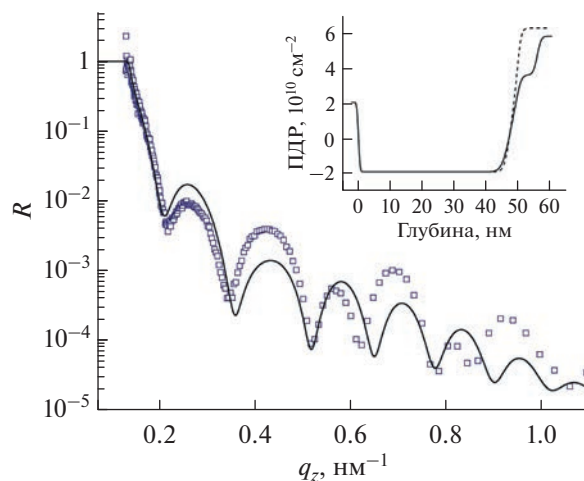


Рис. 3. Экспериментальная кривая отражения (точки) водного раствора C_{12}EO_8 (концентрация 5 ККС, $T = 20^\circ\text{C}$) и модельная кривая отражения (сплошная линия) раствора с дополнительным однородным слоем на поверхности оксида титана. На вставке показан соответствующий профиль распределения ПДР по глубине (сплошная линия) в сравнении с модельным профилем на вставке к рис. 2 (пунктирная линия).

6 нм и $3.66 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ с шероховатостью $\sim 1 \text{ нм}$. Полученная оценка ПДР слоя говорит о высоком (около 60%) содержании в нем D_2O . На вкладке к рис. 3 представлены для сравнения профиль ПДР

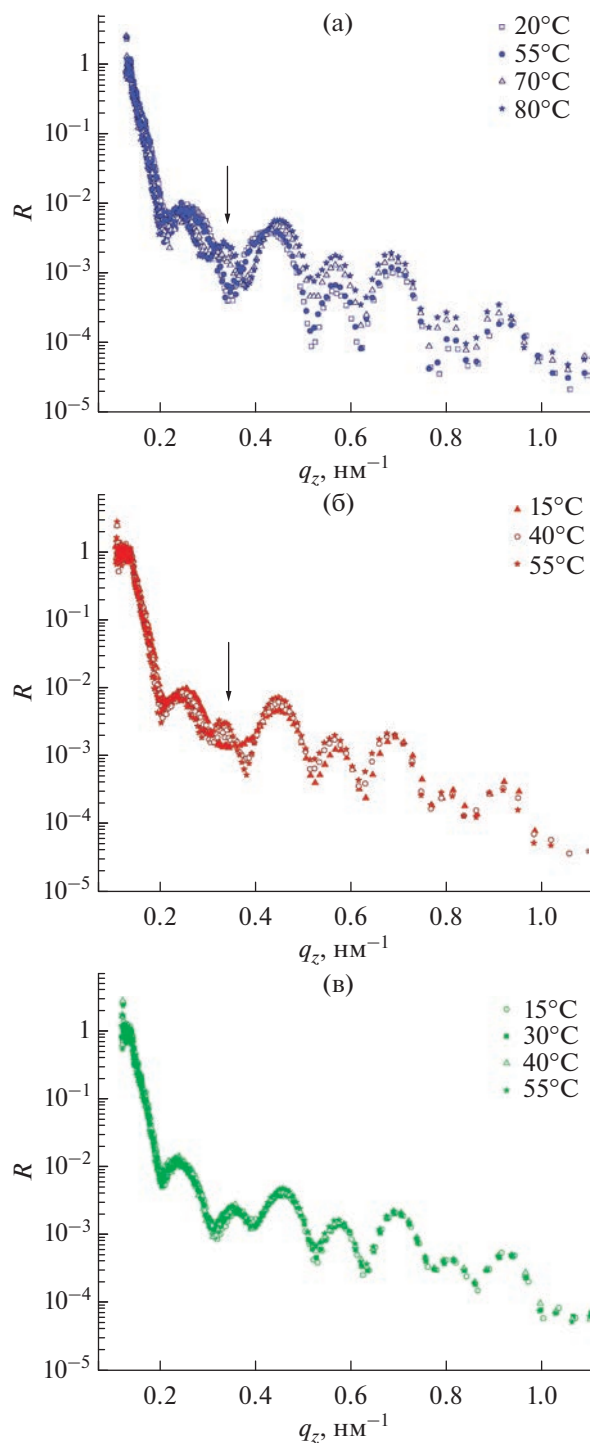


Рис. 4. Влияние температуры на кривые отражения растворов: а – $C_{12}EO_8$, $c = 5$ ККМ; б – Silwet L-77, $c = 1.5$ ККС; в – TEO_9 , $c = 1.5$ ККС. Стрелками отмечены качественные изменения с повышением температуры.

по глубине для модели с одним слоем и модельный профиль, изображенный на вкладке к рис. 2. Введение в модель дополнительных однородных слоев со стороны жидкой фазы не приближает

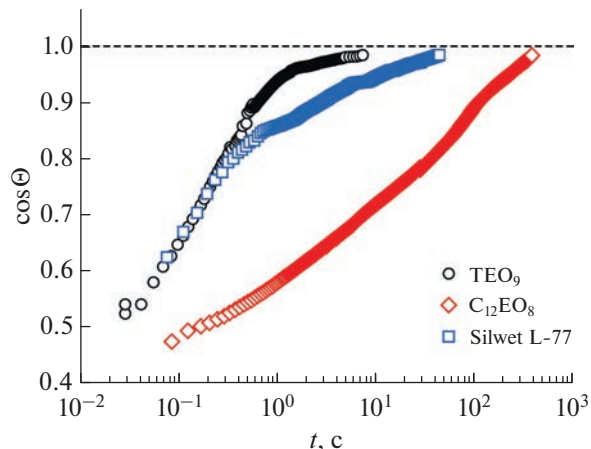


Рис. 5. Изменение косинуса краевого угла смачивания ($\cos\Theta$) со временем растекания каплей растворов TEO_9 ($c = 1.5$ ККС), Silwet L-77 ($c = 1.5$ ККС) и $C_{12}EO_8$ ($c = 5$ ККМ) по поверхности диоксида титана при $T = 25^\circ\text{C}$.

расчетные кривые к экспериментальным. Полное описание модуляций на кривые отражения требует рассмотрения более сложных моделей, по-видимому, с непрерывно изменяющимся профилем ПДР. Вопрос о возможном виде такого профиля остается открытым.

Из рис. 2 видно, что кривые отражения для коммерческой смеси Silwet L-77 и TEO_9 схожи, что указывает на близость организации водных растворов трисилоксанов на границе раздела независимо от количества в их составе этокси-групп. Тем не менее можно видеть локальное отличие (отмечено стрелкой на рис. 2), которое указывает на разную плотность приповерхностных слоев для растворов двух типов. На кривые отражения раствора $C_{12}EO_8$ наблюдаются смещения по амплитуде пиков относительно кривых трисилоксановых растворов, что указывает все же на существенное отличие структуры адсорбционного слоя, в данном случае, от трисилоксанов.

На рис. 4 прослежена эволюция кривых отражения исследованных растворов при пошаговом повышении температуры раствора до окрестности точки помутнения. В случае раствора $C_{12}EO_8$ (рис. 3а) существенные изменения кривой отражения наблюдаются только непосредственно в окрестности точки помутнения, причем изменения при $T > T_{cp}$ значительные. Таким образом, в данном случае в окрестности точки помутнения с ростом температуры происходит существенное изменение адсорбционного слоя.

В случае трисилоксановой смеси Silwet L-77 (рис. 4б) ситуация схожая: наблюдаются существенные изменения кривой отражения только в окрестности точки помутнения. Напротив, в случае раствора отдельного трисилоксана TEO_9 изменения кривой отражения довольно слабые и

практически не затрагивают области малых q — области значительных изменений в случае растворов $C_{12}EO_8$ и Silwet L-77 (выделены стрелками на рис. 4а, 4б). Отсюда можно сделать вывод, что температурный эффект в отношении структуры границы раздела в чистом трисилоксановом растворе слабый. Проявление эффекта в случае коммерческой смеси Silwet L-77, сходного с эффектом для углеводородного ПАВ, может указывать на возможное присутствие в смеси дополнительных компонентов, таких как углеводородные ПАВ. Этот факт подтверждается измерениями кинетики растекания растворов по поверхности диоксида титана (рис. 5). Так, при $T = 25^\circ\text{C}$ и концентрации 1.5 ККС время растекания капли раствора Silwet L-77 почти в шесть раз превышает время растекания эквивалентной по объему капли TEO_2 . Для $C_{12}EO_8$ с концентрацией 5 ККС это время существенно больше по сравнению с Silwet L-77.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первые результаты, полученные для водных растворов трисилоксановых ПАВ с помощью нейтронной рефлектометрии зеркального отражения, показывают сложную организацию молекул ПАВ на поверхности оксидированного металла в контакте с раствором. Повышение температуры приводит к существенному изменению структуры адсорбционных слоев в случае коммерческой смеси трисилоксанов Silwet L-77, которая сравнима с раствором углеводородного ПАВ с близким числом этокси-групп. Также можно утверждать, что в случае раствора TEO_2 эффект концентрации для суперсмачивания преобладает над температурным эффектом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № FEWZ-2020-0004) и частичном финансировании Российским научным фондом (проект № 22-22-00281), включая разработку и апробацию терморегулируемой ячейки для нейтронной рефлектометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sankaran A., Karakashev S.I., Sett S. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. 2019. V. 263 P. 1.
2. Stevens P.J.G. // Pestic. Sci. 1993. V. 38. P. 103.
3. Knoche M. // Weed Res. 1994. V. 34. P. 221.
4. Chen J., Fine J.D., Mullin C.A. // Sci. Total Environ. 2018. V. 612. P. 415.
5. Wagner R., Wu Y., Czichocki G. et al. // Appl. Organometal. Chem. 1999. V. 13. P. 201.
6. Ivanova N., Starov V., Rubio R. et al. // Coll. Surf. A. 2010. V. 354. P. 143.
7. Bezuglyi B., Ivanova N., Starov V. // Prog. Coll. Polymer Sci. 2011. V. 138. P. 121.
8. Ivanova N.A., Kovalchuk N.M., Sobolev V.D., Starov V.M. // Soft Matter. 2016. V. 12. P. 26.
9. Berthod A., Tomer S., Dorsey J.G. // Talanta. 2001. V. 55. P. 69.
10. Avdeev M.V., Rulev A.A., Bodnarchuk V.I. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 424. P. 378.
11. Avdeev M.V., Rulev A.A., Ushakova E.E. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 486. P. 287.
12. Косячкин Е.Н., Гапон И.В., Рулев А.А. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 8. С. 10.
13. Матвеев В.А., Плешанов Н.К., Геращенко О.В., Байрамуков В.Ю. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 10. С. 34.
14. Авдеев М.В., Боднарчук В.И., Петренко В.И. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 986.

Study of Temperature Effect in Aqueous Solutions of Trisiloxane Surfactants at the Interface with Titanium Oxide by Neutron Reflectometry

I. V. Gapon¹, M. O. Kuzmenko², M. V. Avdeev^{2, 3, *}, N. A. Ivanova⁴

¹Center for Energy Research, Budapest, 1121 Hungary

²Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

³State University Dubna, Dubna, Moscow Reg., 141980 Russia

⁴Research Laboratory of Photonics and Microfluidics, University of Tyumen, Tyumen, 625003 Russia

*e-mail: avd@nfjnr.ru

The possibility of using specular neutron reflectometry to study aqueous trisiloxane solutions during the transition to the superwetting state was shown. The adsorption of trisiloxane surfactants from solution onto a moderately hydrophobic surface (oxidized titanium film) with increasing temperature up to the cloud point of the solution was considered. To clarify the role of the hydrophobic part of trisiloxane surfactant molecules in the superwetting effect, a comparison was made with solutions of a nonionic hydrocarbon surfactant with similar polyoxyethylene chains.

Keywords: solutions of surfactants, superwetting agents, neutron reflectometry.

УДК 539.125.5

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ОТНОШЕНИЯ АКСИАЛЬНОЙ И ВЕКТОРНОЙ КОНСТАНТ СЛАБОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 2023 г. А. П. Серебров^а, *, О. М. Жеребцов^а, Г. Н. Ключников^а,
А. О. Коптюхов^а, А. Р. Мороз^а, А. Н. Мурашкин^а, А. К. Фомин^а

^аПетербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,
НИЦ “Курчатовский институт”, Гатчина, Ленинградская область, 188300 Россия

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

Поступила в редакцию 18.03.2022 г.

После доработки 10.05.2022 г.

Принята к публикации 30.05.2022 г.

Разрабатывается эксперимент по определению величины λ — отношения аксиальной константы слабых взаимодействий G_A к векторной G_V — путем одновременного измерения электронной (A) и нейтринной (B) асимметрии β -распада на одной установке. Измерение λ основано на отношении $\lambda = (A - B)/(A + B)$. Одновременное измерение A и B на одной установке рекомендовано провести с использованием ультрахолодных нейтронов, хранящихся в области магнитного поля сверхпроводящего соленоида. Предложенный способ определения λ , во-первых, позволяет пренебречь возможным вкладом фирцевого интерференционного члена, а во-вторых, исключает необходимость точного измерения поляризации нейтронов. Представленный метод дает возможность измерить величину λ с точностью на уровне 10^{-4} .

Ключевые слова: стандартная модель, слабое взаимодействие, асимметрия β -распада нейтрона, ультрахолодные нейтроны.

DOI: 10.31857/S1028096023040179, **EDN:** KCIPQV

ВВЕДЕНИЕ

Установка будет работать в режиме постоянного наполнения от источника ультрахолодных нейтронов [1]. Основу корреляционного спектрометра составляет сверхпроводящий соленоид, расположенный внутри гелиевого криостата длиной 4.6 м. При токе 1000 А соленоид создает в однородной области магнитное поле с индукцией 0.35 Тл, в области магнитной “пробки” — 0.88 Тл. Отличительной особенностью предлагаемого эксперимента является вертикальное расположение криостата. В основе методики измерений лежит схема задержанных совпадений, при которой сигнал на электронном детекторе дает “старт”, а сигнал на протонном — “стоп”. Вдоль оси соленоида область распада выделяют в виде электростатического цилиндра, который представляет собой систему кольцевых электродов, в нижней и верхней частях которой размещены плоские сетки. В нижней части область распада отвечает положению высоковольтной сетки. Сверху область распада ограничена высотой подъема ультрахолодных нейтронов. Спектрометр имеет две отличительные особенности: наличие магнитной коллимации электронов распада, использование метода

задержанных совпадений пары электрон–протон. Эти особенности позволяют определить проекцию скорости протонов и по заданным электрическим и магнитным полям рассчитать время движения протона до детектора, используя кинематику частиц в β -распаде нейтрона. Коллаборацией aSPECT недавно опубликован результат измерения коэффициента электронно-антинейтринной угловой корреляции a [2], из которого получается значение λ , отличающееся на $\sim 3\sigma$ от последнего результата коллаборации PERKEO III [3], полученного при помощи измерения коэффициента электронной асимметрии A . Это указывает на возможность поиска физических явлений за пределами Стандартной модели и необходимость дальнейшего улучшения точности измерения λ [4].

Наиболее точные значения отношения G_A/G_V получены из результатов измерения коэффициента A при $\lambda \sim -1.27\delta A/\delta\lambda \sim 0.4$. С ультрахолодными нейтронами эксперимент по измерению коэффициента A выполнен коллаборацией UCNA [5]. В эксперименте aCORN [6] использовали метод задержанных совпадений между электроном и протоном отдачи для измерения электронно-ан-

тинейтринной угловой корреляции в β -распаде нейтрона. Чувствительность коэффициента B к λ оказывается слабее, чем в случае электронной асимметрии: $\delta B/\delta \lambda \sim -0.1$. При определении λ через отношение $(A - B)/(A + B)$ относительная погрешность $\frac{\delta \lambda}{\lambda} \sim 0.2 \sqrt{\left(\frac{\delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\delta B}{B}\right)^2}$. Для измерения λ с точностью на уровне 10^{-4} требуется измерить A и B с относительной точностью 10^{-3} . Наилучшие в настоящий момент результаты измерения коэффициента B получены в [7, 8].

КОНСТРУКЦИЯ УСТАНОВКИ

Для создания сильного магнитного поля в области распада нейтрона используется вертикальный сверхпроводящий соленоид, включающий гелиевый криостат с внутренней полостью диаметром в области распада 320 мм (рис. 1). Высота гелиевого криостата l составляет 460 см, внешний диаметр 850 мм. При токе 1000 А индукция магнитного поля в однородной области протяженностью не менее 200 см составляет 0.35 Тл. В области магнитной пробки, служащей для коллимации угла вылета электронов 39° , создается магнитное поле с индукцией 0.88 Тл. Область распада выделяется электростатической системой 2, которая включает в себя 27 кольцевых электродов диаметром 280 мм и высотой 66 мм, разделенных диэлектрическими вставками. В нижней части электростатическая система оканчивается сборкой из трех сеточных электродов. Верхний из этих трех электродов находится под тем же потенциалом, что и нижний кольцевой электрод. Нижний сеточный электрод заземлен, а средний сеточный электрод находится под потенциалом, который обеспечивает отражение протонов вверх. В верхней части электростатическая система заканчивается сборкой из двух сеточных электродов. Нижний из этих двух электродов находится под тем же потенциалом, что и верхний кольцевой электрод. Верхний сеточный электрод заземлен. Общая высота электростатической системы составляет 217 см. Ее помещают во внутренний вакуумный кожух гелиевого криостата. Между стенками внутреннего вакуумного кожуха криостата и электростатической системой перемещается кольцевой поглотитель из полиэтилена 3. Кольцевой поглотитель позволяет изменять высоту подъема ультрахолодных нейтронов в области распада и тем самым изменять расстояние, которое пролетает протон до попадания на детектор. Устройство подъема 4 кольцевого поглотителя расположено на верхнем фланце гелиевого криостата. Протонный детектор 5 подвешивается

на шпильках к верхней крышке криостата. Он представляет собой диск диаметром 260 мм из пластика-сцинтиллятора с нанесенным слоем люминофора сульфида цинка толщиной 5000 Å, активированного серебром (ZnS:Ag). Протонный детектор может регистрировать как протоны, так и электроны [9, 10]. Электронный детектор 6 выполнен в виде диска из пластика-сцинтиллятора диаметром 220 мм. Для изменения величины магнитного поля, в котором находится детектор, его устанавливают на подвижном штоке в нижней части соленоида. Свет по световодам выводится за пределы магнитного экрана на фотоэлектронные умножители. Магнитный экран служит для

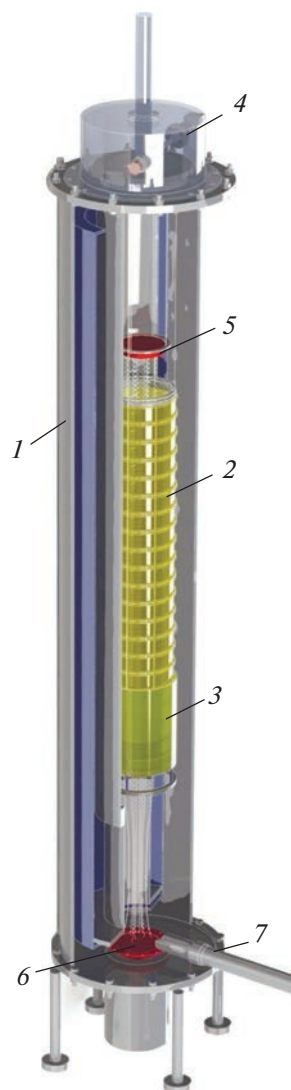


Рис. 1. Общая схема экспериментальной установки “Соленоид”: 1 – гелиевый криостат; 2 – электростатическая система; 3 – кольцевой поглотитель; 4 – устройство подъема кольцевого поглотителя; 5 – протонный детектор; 6 – электронный детектор; 7 – нейтронный детектор.

ослабления магнитного поля соленоида за пределами установки до допустимых значений. Он представляет собой трубу квадратного сечения 150×150 см и высотой 300 см, ось которой совпадает с осью соленоида. Магнитный экран набирается из пластин (сталь марки ARMCO) с суммарной толщиной сборки 50 мм. Его основание находится на 76 см выше основания криостата. Измерения проводят в режиме на проток, когда объем хранения ультрахолодных нейтронов через нейтроновод 7 соединяется с их источником. Исходная поляризация ультрахолодных нейтронов создается при их прохождении через сверхпроводящий соленоид-поляризатор, создающий индукцию магнитного поля 7 Тл при токе 1000 А. Затем спин нейтрона поворачивается системой катушек (CSR – coils of spin rotation) либо вверх, либо вниз в зависимости от направления магнитного поля в сверхпроводящем соленоиде. После поворота спина нейтрон движется по нейтроноводу в магнитном поле, необходимом для поддержания поляризации, и попадает в объем хранения.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛЕЙ

Моделирование магнитного поля

Основу магнитной системы установки “Соленоид” составляют две сверхпроводящие катушки. Одна из катушек создает магнитное поле с индукцией $B = 0.35$ Тл с высокой степенью однородности ($\Delta B/B \sim 10^{-3}$), вторая катушка создает магнитную пробку с максимальным магнитным полем $B_{пр} = 0.88$ Тл для удержания и коллимации электронов.

Отдельно рассматривали задачи вычисления магнитного поля экспериментальной установки внутри цилиндрической области, ограниченной витками соленоидов (внутренняя магнитостатическая задача), и вне нее (внешняя магнитостатическая задача). Приведем сначала результаты численного решения внешней магнитостатической задачи.

Для ослабления магнитного поля снаружи соленоида установка помещена в магнитный экран в виде открытого с торцов прямоугольного парал-

лелепипеда. Для уменьшения магнитного поля вне соленоида использовался магнитный экран, изготовленный из технически чистого железа (ARMCO по классификации США) с индукцией насыщения $B_{ст} = 2.04$ Тл. При обслуживании установки “Соленоид” возникает проблема безопасного уровня магнитного поля вблизи установки. Эта проблема заключается в том, что поля должны соответствовать предельно допустимым уровням для постоянного магнитного поля, которые определяются в СанПин 2.2.4.1191-03. Предельно допустимые уровни магнитного поля приведены в табл. 1.

На рис. 2а изображены силовые линии магнитного поля и значения магнитной индукции в гауссах в некоторых точках в окрестности экспериментальной установки. Из рисунка видно, что магнитные поля во внешней области магнитной системы соответствуют предельно допустимым уровням, что позволяет персоналу обслуживать установку во всех необходимых местах.

Задачу нахождения магнитного поля внутри пространственной области, ограниченной витками соленоидов, решали численно с помощью пакетов математических программ Radia-ESRF [11], а также аналитически на основе закона Био–Савара–Лапласа. В аналитическом методе решения для каждого соленоида были заданы: ток, протекающий через него, параметры, характеризующие пространственную протяженность витка (радиус, длина), и координата, определяющая относительное положение витка. Для нахождения магнитной индукции в заданной точке была вычислена индукция каждого витка соленоида, а затем проведено сложение соответствующих векторов по принципу суперпозиции. В результате расчета были получены зависимости продольной компоненты и модуля магнитной индукции от осевой координаты для различных точек, удаленных от оси установки. Эти зависимости качественно совпали с результатами численного решения задачи. Для всех точек, удаленных от оси, отчетливо прослеживалась область однородности магнитного поля от $z = 1$ до 3 м ($z = 0$ соответствует началу “пробкового” соленоида), а также мак-

Таблица 1. Предельно допустимые уровни постоянного магнитного поля

Время воздействия за рабочий день, мин	Условия воздействия	
	Общее	Локальное
	магнитная индукция, Гс	магнитная индукция, Гс
0–10	300	500
11–60	200	300
61–480	100	150

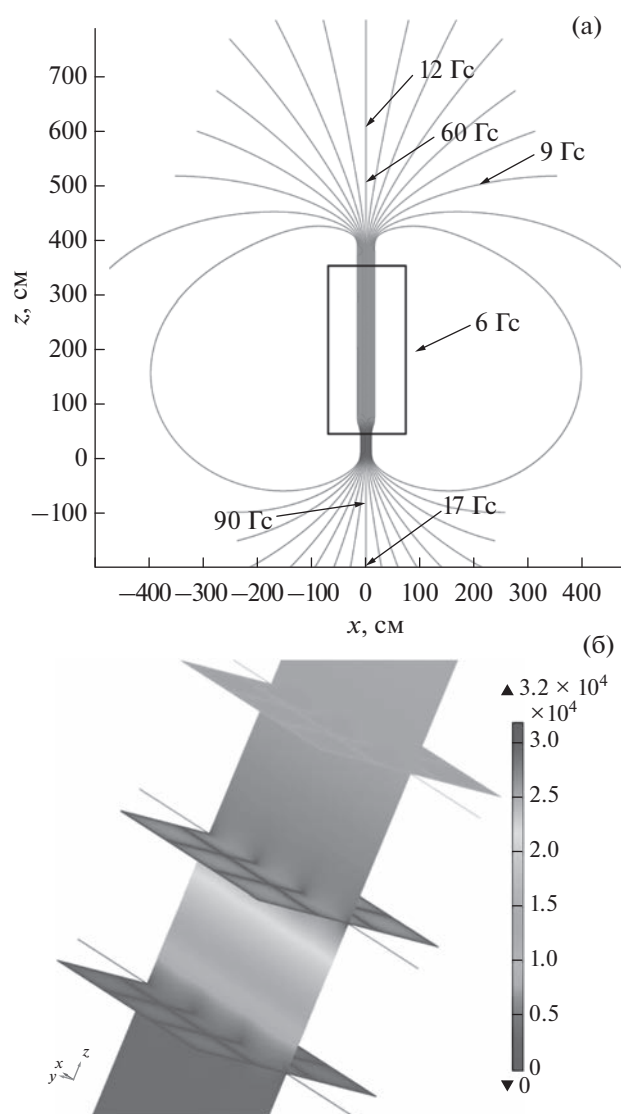


Рис. 2. Моделирование электромагнитной системы экспериментальной установки «Соленоид»: а — силовые линии магнитного поля, создаваемого соленоидом в магнитном экране, и значения магнитной индукции в некоторых точках пространства; б — распределение электрического потенциала для моделирования электродов сетками с размером ячейки 5×5 мм.

симум магнитной индукции в области магнитной «пробки».

Моделирование электрического поля

Как уже отмечалось, область распада ограничена электростатической системой, расположенной внутри соленоида. Система состоит из электростатического цилиндра, позволяющего создавать ускоряющее напряжение порядка 20 кВ для частиц в области распада, и плоских сеточных электродов, расположенных у оснований цилиндра.

Сеточные электроды составлены из графитовых волокон диаметром 3 мкм, диаметр ячейки выбран равным 7 мм. У нижнего основания цилиндра расположена система из трех электродов (рис. 2б), служащая для отражения протонов в направлении к детектору. Первый электрод находится под нулевым потенциалом. Потенциал на втором и третьем электродах равен, соответственно, 32 и 25 кВ. В такой конфигурации в области среднего электрода есть отражающий протоны потенциальный барьер. У верхнего основания электростатического цилиндра расположены два электрода под потенциалами 20 и 0 кВ. Они служат для ускорения протонов в направлении к детектору.

Наличие магнитной системы позволяет сохранять поляризацию нейтронов в объеме установки до момента β -распада. Электростатическая система дает возможность собрать наибольшее количество протонов на детекторе.

Результаты траекторных расчетов

Был рассмотрен вопрос о наиболее выгодном расположении детекторов. Оптимальные положения и размеры детекторов определяли с помощью построения силовых магнитных линий в области распада. Осевые координаты детекторов выбраны таким образом, чтобы индукция магнитного поля в положении детектора была равна индукции в однородной области соленоида. Так, осевая координата z_p протонного детектора была принята равной 3246 мм, осевая координата z_e электронного детектора принята равной –126 мм ($z = 0$ соответствует нижней кромке гелиевой ванны).

Расчеты траекторий показывают, что заряженные частицы после момента распада нейтрона следуют вдоль силовых магнитных линий, навиваясь на них. Таким образом, проведя силовые линии внутри границ области распада, можно рассчитать крайние положения, в которые могут попасть частицы на детекторах. Для регистрации наибольшего числа частиц размер электронного детектора должен быть максимально возможным (до 240 мм). В случае же протонного детектора диаметр 212 мм будет достаточным для того, чтобы зарегистрировать все образующиеся частицы.

Также путем расчета траекторий заряженных частиц был определен угол магнитной коллимации θ_c . По результатам расчетов множественной динамики заряженных частиц среднее значение угла θ_c равно 39.114° . Для проверки правильности полученного значения и вычисления возможной

Таблица 2. Зависимость величины отражающего потенциального барьера от размера ячейки

Размер ячейки, мм	Провал напряжения в центре ячейки, кВ	Потенциал в центре ячейки, кВ	Отражающий барьер, кВ
3 × 3	3.66	28.4	3.3
4 × 4	4.61	27.4	2.6
5 × 5	5.50	26.5	1.9
6 × 6	6.26	25.7	1.3
7 × 7	7.00	25.0	0.8
8 × 8	7.61	24.4	0.5

погрешности измерения корреляционных коэффициентов, связанной с неточностью определения угла коллимации, угол θ_c был рассчитан по соотношению величин индукции магнитного поля в однородной области B_0 и в магнитной пробке

B в соответствии с формулой $\sin^2 \theta_c = \frac{B_0}{B}$. Каждую пару значений B и B_0 вычисляли вдоль силовых линий, проведенных из области распада с шагом 5 мм в радиальном направлении. Вычисленное таким образом среднее значение критического угла составило 39.098° . Среднее из двух значений дает $\theta_c = (39.107 \pm 0.008)^\circ$. В расчетных формулах использовано значение косинуса критического угла, ошибка в определении которого составила $\Delta \cos \theta_c \approx 10^{-4}$.

Для уменьшения времени сбора продуктов β -распада на детекторах и, как следствие, уменьшения погрешности измерений, связанной с временем ожидания сигнала от задержанных совпадений, а также для повышения эффективности сбора продуктов распада был проанализирован вопрос о влиянии на динамику протонов положения и конфигурации электростатических сеток, а также их геометрии. Для этого было найдено пространственное распределение электростатического потенциала, создаваемого электродами в виде сеток с различным размером ячеек (табл. 2). Оптимальный размер ячеек выбирали по критерию, заключающемуся в том, что величина потенциала, отражающего протоны в плоскости среднего электрода, в центре ячеек сетки должна быть не менее 0.8 кВ для отражения всех протонов энергетического спектра. Для того чтобы сократить число актов взаимодействия частиц с материалом электрода, предпочтительно выбрать максимальный размер ячеек. В результате компьютерных расчетов было получено, что в конфигурации из трех электродов под потенциалами 0, 32 и 25 кВ с размером ячейки 7×7 мм создается

барьер, достаточный для отражения всех протонов распада.

Был рассмотрен вариант конфигурации системы трех электродов с расположением их в шахматном порядке таким образом, чтобы между центрами ячейки первого и третьего электрода находилось перекрестие второго. В таком варианте минимизируется провал потенциала в центрах ячеек, однако “эффективный” размер ячейки сокращается в четыре раза, а также значительно возрастает неоднородность потенциала как в плоскости электродов, так и в вертикальной плоскости. Исходя из этих соображений “шахматный” вариант расположения электродов был исключен из рассмотрения.

Оценка эффекта автоэлектронной эмиссии

Выбранная конфигурация электродов-сеток была проверена относительно возможности возникновения автоэмиссии электронов ввиду высокой напряженности электрического поля. Эмитированные электроны создавали бы дополнительный фон на детекторах, понижая точность эксперимента. Для экспериментального наблюдения автоэлектронной эмиссии, согласно уравнению Фаулера–Нордгейма, необходимо создать вблизи поверхности электрода электрическое поле напряженностью не менее 10^9 В/м. Максимальные значения напряженности на поверхности электродов-сеток, согласно результатам моделирования, составляют величину порядка $E = 2 \times 10^8$ В/м. Также расчет критической напряженности электрического поля был выполнен по формуле [12]:

$$E = \beta V, \quad (1)$$

где E – напряженность поля, V – потенциал на электроде, $\beta = \frac{2}{\sqrt{\pi R H}}$ – формфактор для эмитирующего края цилиндрической формы, R – расстояние до анода, H – диаметр цилиндра. При толщине проволоки 3 мкм и расстоянии между

электродами 1 см формула (1) дает максимальное значение напряженности $E = 1.955 \times 10^8$ В/м, практически совпадающее с максимальной напряженностью E , найденной численно.

Для определения влияния автоэлектронной эмиссии на количество событий, регистрируемых детекторами, была также проведена оценка тока эмиссии по формуле из [13]:

$$j = 6.2 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{\mu}}{(\phi + \mu)\sqrt{\phi}} \times \times E^2 \exp\left(-\frac{6.85 \times 10^7 \phi^{1.5}}{E}\right) [\text{А/см}^2], \quad (2)$$

где $\mu = W - \phi$, W – потенциальный барьер на границе металл–вакуум [эВ], ϕ – работа выхода электронов из металла [эВ], E – напряженность электрического поля [В/см].

Выражение для плотности тока (2) получено в [13] в предположении о том, что потенциальный барьер на границе металл–вакуум остроугольный. Это первое приближение к аналитическому рассмотрению вида граничного потенциала, которое тем не менее хорошо согласуется с данными экспериментов. Здесь и далее предполагаем, что электроды выполнены из металла, однако все те же рассуждения можно повторить и для электродов из углеродного волокна.

В результате подстановки в (2) потенциала $W = 25$ кВ, работы выхода электронов из молибдена $\phi = 4.2$ эВ и максимальной напряженности электрического поля $E = 2 \times 10^6$ В/см было получено практически нулевое значение плотности тока автоэмиссии ($j = 7.1 \times 10^{-124}$ А/см²). То обстоятельство, что вычисленный ток оказался пренебрежимо малым по сравнению с максимальным током автоэмиссии [14] $j = 1.1 \times 10^{11}$ А/см², а также результат оценки критической напряженности E на основе формулы (2) позволяет сделать предварительный вывод об отсутствии дестабилизирующего влияния автоэмиссионных токов в настоящей экспериментальной установке. Таким образом, существенное изменение счета на электронном детекторе вследствие автоэлектронной эмиссии представляется сейчас маловероятным. Однако следует отметить, что плотность тока автоэмиссии j в соответствии с (2) очень быстро меняется с ростом напряженности электрического поля E , поэтому небольшая погрешность в определении E может привести к огромному (на много порядков) изменению плотности j . Кроме того, решающую роль для определения эффекта автоэмиссии будут играть форма и размер металлических электродов. Поэтому для окончательного ответа на вопрос об автоэлектронной эмиссии может по-

требоваться дополнительное исследование с привлечением вопросов катодного распыления, элементов теории контактов, поведения металлов в сильных электрических полях и теории автоэлектронной эмиссии на основе принципов квантовой механики и статистической физики.

АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПОВОРОТ СПИНА НЕЙТРОНА В СТАТИЧЕСКОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ УСТАНОВКИ

Система рамок и поля, создаваемые ею

В эксперименте по определению корреляционных коэффициентов A и B требуется проводить измерения при двух ориентациях спина нейтрона – параллельной и антипараллельной магнитному полю. Если реализуется проточный вариант эксперимента, т.е. происходит непрерывное закачивание нейтронов в экспериментальную установку до некоторого значения насыщения плотности, то можно использовать изменяющееся в пространстве магнитное поле для ориентации спина (магнитного момента) в двух противоположных направлениях. Для реализации этой идеи в качестве одной из возможных конструкций предлагается использовать систему из двух рамок Гельмгольца, повернутых друг относительно друга на 90° так, чтобы магнитные поля, создаваемые в центре этих рамок, были взаимно перпендикулярны. Направление магнитного поля в первой рамке остается неизменным, а направление поля второй рамки может меняться на противоположное путем переключения тока в ней на обратный.

После прохождения сверхпроводящего поляризатора при условии, что спин нейтрона будет совпадать с направлением магнитного поля первой пары рамок, а также при соблюдении условия адиабатичности движения магнитного момента в магнитном поле магнитный момент повернется на угол 90° при прохождении второй пары рамок и на угол -90° при изменении направления тока во второй паре рамок. Размеры рамок были выбраны исходя из предположения, что диаметр нейтронного пучка равен 11 см. Магнитное поле в центре каждой из пар рамок по абсолютной величине равно $B = 10$ Гс.

Проверка условия адиабатичности при движении нейтрона в рамках

Условие адиабатичности при движении частицы с магнитным моментом μ в магнитном поле B можно сформулировать так:

$$\bar{\omega}_L \tau \gg 1, \quad (3)$$

где $\bar{\omega}_L = 2|\mu_n|\bar{B}/\hbar$ — ларморовская частота прецессии в среднем магнитном поле $\bar{B}$, τ — время, за которое частица проходит расстояние, на котором поле изменяется на величину порядка $\bar{B}$. Для нейтрона, движущегося в магнитном поле B со скоростью v , условие (3) можно переформулировать в виде:

$$L\bar{\omega}_L/v \gg 1, \quad (4)$$

где L — расстояние, на котором поле меняется на величину порядка $\bar{B}$, $\mu_n = -1.91\mu_{\text{яд}} = -1.91 \times 3.15 \times 10^{-14}$ МэВ/Тл, $\hbar = 6.58 \times 10^{-22}$ МэВ·с. Для полей порядка $B \sim 10$ Гс $= 10^{-3}$ Тл ларморовская частота составляет $\bar{\omega}_L \sim 2 \times 10^5$ с $^{-1}$. Скорость нейтрона $v \sim 6$ м/с. В рассматриваемой геометрии поле меняется на величину $\bar{B} \sim 10$ Гс на расстоянии $L \sim 0.3$ м. Отсюда получаем, что $L\bar{\omega}_L/v = 2 \times 10^5 \times 0.3/6 = 10^4 \gg 1$, т.е. условие адиабатичности выполняется с хорошей точностью, и направление спина нейтрона при его движении в таком поле должно следовать за направлением вектора магнитной индукции. Если пара рамок с выбранными размерами создает в своем центре поле $B = 10$ Гс, то по ним должен идти ток $I = 325$ А.

Проверка условия адиабатичности при движении нейтрона от рамок к установке

Условие адиабатичности также должно выполняться при движении нейтрона от рамок, которые позволяют повернуть спин на 90° , в область, из которой регистрируют продукты распада нейтронов. На рис. 3а изображено взаимное расположение рамок и корреляционного спектрометра. Таким образом, задача заключается в том, чтобы определить изменение вектора магнитного поля на участке $A-B$ (рис. 3б). Если в этой области выполняется условие адиабатичности (4), то спин нейтрона будет “отслеживать” направление магнитного поля. На участке $B-B$ условие адиабатичности выполняется, так как здесь имеет место поле самого корреляционного спектрометра, который уже проектировали с учетом адиабатики спина нейтрона в магнитном поле.

Итак, применяя условие (4) для участка $A-B$, получаем, что

$$L\bar{\omega}_L^{A-B}/v \gg 1,$$

где

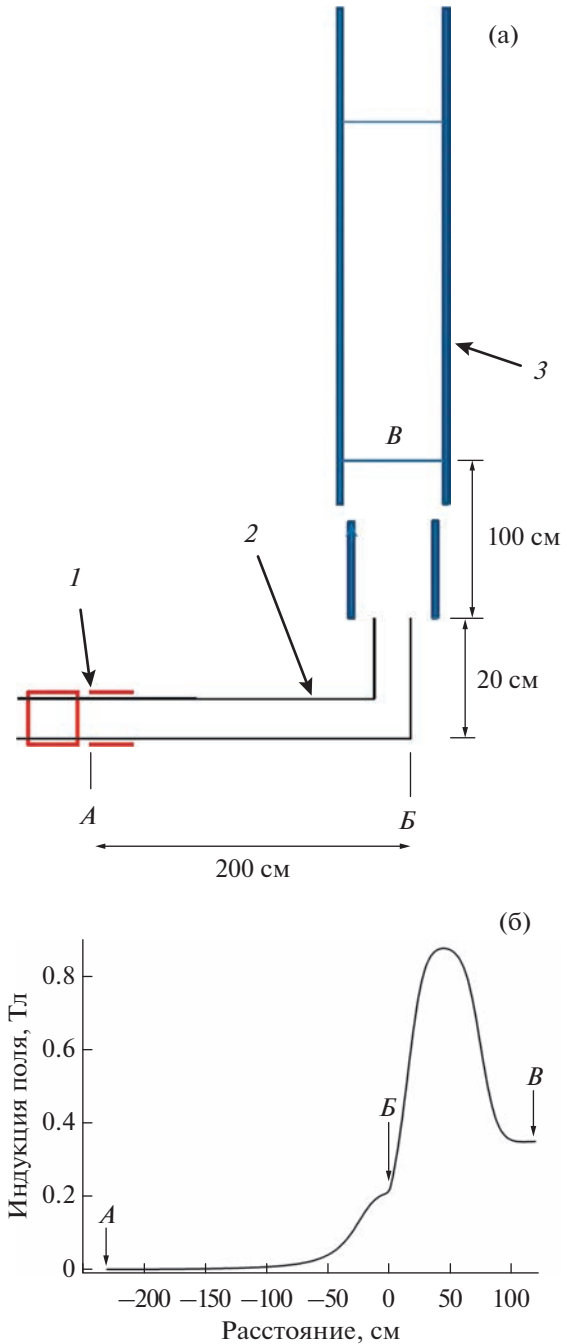


Рис. 3. Моделирование магнитного поля системы рамок для переворота спина нейтрона: а — схематическое расположение рамок (1), нейтроновода (2) и установки (3); б — модуль магнитного поля на участках $A-B$ и $B-B$.

$$\begin{aligned} \bar{\omega}_L^{A-B} &= \frac{2|\mu_n|\bar{B}}{\hbar} = 2 \times 1.91 \times 3.15 \times 10^{-14} \left[\frac{\text{МэВ}}{\text{Тл}} \right] \times \\ &\times 0.1 [\text{Тл}] / 6.58 \times 10^{-22} [\text{МэВ} \cdot \text{с}] = 2 \times 10^7 \cdot \text{с}^{-1}, L = \\ &= 230 \text{ см}, v = 600 \text{ см/с}, \text{ откуда } \bar{\omega}_L^{A-B} L/v \approx \\ &\approx 7 \times 10^6 \gg 1. \end{aligned}$$

Для участка $B-B$ будем иметь:

$\bar{\omega}_L^{B-B} = \frac{2|\mu_n|\bar{B}}{\hbar} = 2 \times 1.91 \times 3.15 \times 10^{-14} \frac{\text{МэВ}}{\text{Тл}} \times 0.5 \text{ Тл} / 6.58 \times 10^{-22} \text{ МэВ} \cdot \text{с} = 1 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$, откуда находим $\bar{\omega}_L^{B-B} L / v \approx 3 \times 10^5 \gg 1$, т.е. условие адиабатичности выполняется с огромным запасом, и спин нейтрона “отслеживает” магнитное поле установки.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗМЕРЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ A И B

В рамках модели слабых взаимодействий $V-A$ асимметрия β -распада поляризованного нейтрона относительно направления вылета электрона и электронного антинейтрино описывается следующей формулой [15]:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} \approx & p_e E_e (E_0 - E_e)^2 \times \\ & \times \left[1 + a \frac{v}{c} \cos \vartheta_{ev} + PA \frac{\bar{v}}{c} \cos \vartheta_e + \right. \\ & + PB \cos \vartheta_v + PD \frac{v}{c} \sin \vartheta_e \sin \vartheta_v \sin(\varphi_v - \varphi_e) \left. \right] \times \\ & \times dE_e \sin \vartheta_e \sin \vartheta_v d\vartheta_e d\vartheta_v, \end{aligned} \quad (5)$$

где a — коэффициент асимметрии β -распада относительно угла между направлением вылета электрона и антинейтрино, $\cos \vartheta_{ev} = \cos \vartheta_e \cos \vartheta_v + \sin \vartheta_e \sin \vartheta_v \cos(\varphi_e - \varphi_v)$. В (5) ϑ_e — угол между направлением вылета электрона и осью соленоида, ϑ_v — угол между направлением вылета антинейтрино и осью соленоида. В силу наличия в области распада осевой симметрии зависимостью от азимутальных углов φ_e и φ_v можно пренебречь и считать, что $\overline{\sin(\varphi_v - \varphi_e)} = \overline{\cos(\varphi_e - \varphi_v)} \approx 0$ и $\overline{\cos \vartheta_{ev}} \approx \overline{\cos \vartheta_e \cos \vartheta_v}$. Поэтому в эксперименте нет возможности измерить коэффициент обращения времени D . P — величина поляризации нейтрона, $\frac{v}{c}$ — скорость электрона в единицах скорости света, A — коэффициент асимметрии β -распада относительно угла между направлением вылета электрона и спином нейтрона, B — коэффициент асимметрии β -распада относительно угла между направлением вылета антинейтрино и спином нейтрона, E_e — полная энергия электрона, $E_0 = \frac{m_n^2 c^4 - m_p^2 c^4 + m_e^2 c^4}{2m_n c^2}$, $m_n c^2$, $m_p c^2$ и $m_e c^2$ — энергия покоя нейтрона, протона и электрона соответственно.

Импульсы электрона, протона и антинейтрино связаны следующим соотношением:

$$\mathbf{p}_e + \mathbf{p}_v + \mathbf{p}_p = 0.$$

Зная энергию электрона, направление вылета электрона и антинейтрино, можно определить величину и направление импульса протона. Так, проекция величины $c\mathbf{p}_p$ на ось соленоида равна:

$$cp_p \cos \vartheta_p = -(cp_e \cos \vartheta_e + cp_v \cos \vartheta_v). \quad (6)$$

Энергия антинейтрино cp_v с хорошей точностью равна:

$$cp_v = E_0 - E_e.$$

При моделировании эксперимента по измерению корреляционных коэффициентов A и B требуется вычислить скорость счета на электронном детекторе в зависимости от энергии электронов и времени задержки сигнала на протонном детекторе по отношению к сигналу на электронном детекторе $t = t_p - t_e$ для двух направлений спина — вверх и вниз, t_e — время прихода электрона на электронный детектор для распада нейтрона в точке с координатой z , t_p — время прихода протона на протонный детектор. Как было предложено в [7], строится матрица событий $N_{j,k}^{+/-}$, где j соответствует интервалу, в который попадает энергия, оставленная электроном на электронном детекторе, k соответствует интервалу, в который попадает разность моментов времени сигналов на протонном и электронном детекторах.

Матричные элементы определяются приближенной формулой:

$$\begin{aligned} N_{j,k}^+ \approx & \sum p_{e,i} E_{e,i} (E_0 - E_{e,i}) \times \\ & \times \left[1 + a \frac{v_i}{c} \cos \vartheta_{ev,i} + PA \frac{v_i}{c} \cos \vartheta_{e,i} + PB \cos \vartheta_{v,i} \right], \end{aligned} \quad (7)$$

где суммирование ведется по всем значениям энергии, которые попадают в j -й интервал, и косинусам таких углов вылета, что при распаде нейтрона в точке z_i разность $t_{p,i} - t_{e,i}$ попадает в k -й интервал. При изменении направления магнитного поля и вместе с ним направления спина нейтрона поляризация P заменяется на $-P$, и счет $N_{j,k}^+$ заменяется на $N_{j,k}^-$. Число распадов пропорционально плотности ультрахолодных нейтронов в области распада:

$$\rho(z) \approx \left(1 - \frac{z}{H_n} \right)^{1.67}, \quad (8)$$

где максимальная высота подъема ультрахолодных нейтронов $H_n = H_0 = 136$ см. Дно области

распада определяется положением сборки из трех сеточных электродов.

В отличие от случая, рассмотренного ранее в [1, 16], когда коэффициент B измерялся в отсутствие в области распада вытягивающего протоны электрического поля, в настоящей работе рассмотрен вариант одновременного измерения коэффициентов A и B при наличии в области распада убывающего с высотой электрического потенциала.

В моделируемом эксперименте кинетическая энергия электронов лежит в пределах от 130 до 750 кэВ. Время ожидания протонов на протонном детекторе составляет 150 мкс. В отсутствие вытягивающего протоны электрического поля счеты N_k^+ и N_k^- , полученные суммированием соответствующих счетов $N_{j,k}^{+/-}$ по энергетическим интервалам, при больших временах задержки не обнуляются. Разность потенциалов 0.2 В на длине 2 м оказывается недостаточной, чтобы успеть собрать все протоны за 150 мкс. При приложении к области распада вытягивающего протоны электрического поля с падением напряжения 20 В на длине 2 м удастся собрать все протоны из области распада.

Коэффициент A определяется через счет на электронном детекторе следующим выражением:

$$A_j = \frac{N_j^+ - N_j^-}{N_j^+ + N_j^-} \left[P \left\langle \frac{v}{c} \right\rangle_j \overline{\cos \vartheta_{e_j}} \right]^{-1}, \quad (9)$$

где $N_j^{+/-} = \sum_k N_{j,k}^{+/-}$, суммирование ведется по всем временным интервалам. Средняя скорость электронов $\left\langle \frac{v}{c} \right\rangle_j$ вычисляется по фермиевскому спектру. Средний косинус угла вылета электронов $\overline{\cos \vartheta_{e_j}}$ вычисляется по значениям средних косинусов $\overline{\cos \vartheta_{e,j,k}}$:

$$\overline{\cos \vartheta_{e_j}} = \frac{1}{\sum_{k=0}^n f_{j,k}} \sum_{k=0}^n f_{j,k} \overline{\cos \vartheta_{e,j,k}}.$$

Множители $f_{j,k}$ определяют число событий, попавших в (jk) -й интервал с учетом фермиевского распределения электронов по энергии и распределения ультрахолодных нейтронов по высоте. Косинусы углов вылета электронов и антинейтрино равномерно распределены в пределах их области определения. Средние косинусы $\overline{\cos \vartheta_{e,j,k}}$ вычисляли путем суммирования косинусов углов вылета электронов, при которых элек-

трон достигает электронного детектора, оставляя энергию в j -м энергетическом интервале, а протон достигает протонного детектора за время, которое оказывается в k -м временном интервале, с последующей нормировкой на число таких косинусов. Расчет средних косинусов $\overline{\cos \vartheta_{e,j,k}}$, $\overline{\cos \vartheta_{v,j,k}}$ и $\overline{\cos \vartheta_{ev,j,k}}$ необходим для получения из экспериментальных счетов $N_{j,k}^{+/-}$ значения коэффициента B .

На рис. 4 показана зависимость коэффициента A , определенного по формуле (9), от энергии электронов. Видно, что в области малых энергий электронов при практическом отсутствии вытягивающего протоны электрического поля наблюдается существенное отклонение величины A_j от ожидаемой величины. Это объясняется тем, что при малых импульсах электрона импульс антинейтрино больше, и при некоторых углах вылета антинейтрино проекция импульса протона на ось соленоида оказывается слишком мала для того, чтобы протоны успели пролететь через область распада до ускоряющих сеток за время 150 мкс. В конечном итоге это приводит к тому, что при суммировании $N_{j,k}^{+/-}$ по временным интервалам (индексу k) не происходит обнуления вкладов $\cos \vartheta_v$ и $\cos \vartheta_{ev}$ в эту сумму. Ситуация исправляется, если к области распада приложить большее вытягивающее протоны электрическое поле. На рис. 4б показана зависимость коэффициента A от энергии электрона при наличии электрического поля в области распада (0.1 В/см). В этом случае все протоны успевают долететь до ускоряющих сеток за 150 мкс. Это приводит к тому, что при суммировании $N_{j,k}^{+/-}$ по временным интервалам (индекс k) вклады $\cos \vartheta_v$ и $\cos \vartheta_{ev}$ обнуляются. Среднее значение A , которое получается при усреднении значений A_j (рис. 4б), всего на 0.1% отличается от заложенного при моделировании.

При измерении коэффициента B в отличие от коэффициента A находится не вектор, а матрица с элементами:

$$B_{j,k} = \left[\frac{N_{j,k}^+ - N_{j,k}^-}{N_{j,k}^+ + N_{j,k}^-} \times \left(1 + a \left\langle \frac{v}{c} \right\rangle_j \overline{\cos \vartheta_{ev,j,k}} \right) - P A \left\langle \frac{v}{c} \right\rangle_j \overline{\cos \vartheta_{e,j,k}} \right] \times \left[P \overline{\cos \vartheta_{v,j,k}} \right]^{-1}, \quad (10)$$

где средние косинусы вычисляются при условии, что протоны и электроны движутся в известных электрических и магнитных полях. На рис. 5 приведены зависимости коэффициента B от $\cos \vartheta_v$ при различных напряженностях вытягивающего протоны электрического поля. При вычислении средних косинусов в формуле (10) для истинной плотности ультрахолодных нейтронов усредненное значение B из графика на рис. 5а как в отсутствие вытягивающего протоны электрического поля, так и при наличии малого электрического поля отличается от исходного значения B на величину порядка 0.01%.

Для нахождения средних косинусов важно знать распределение ультрахолодных нейтронов в области распада. В рассматриваемом случае это распределение задано их плотностью (8). Погрешность в определении максимальной высоты подъема ультрахолодных нейтронов H_n по оценкам составит порядка 1 см. Это связано с тем, что расстояние между сеточными электродами в нижней части электростатической системы равно

1 см. Для оценки влияния неточности величины H_n из (8) на восстановление B по формуле (10) были выполнены расчеты, когда счета $N_{j,k}^{+/-}$ определяли при $H_n = H_0 = 136$ см, а средние косинусы $\overline{\cos \vartheta_{e,j,k}}$, $\overline{\cos \vartheta_{v,j,k}}$ и $\overline{\cos \vartheta_{ev,j,k}}$ — при $H_n = 135$ и 137 см. Результаты этих расчетов приведены на рис. 5б. Средние значения коэффициента B из графиков, восстановленные по формуле (10) со средними косинусами, вычисленными с неточной плотностью ультрахолодных нейтронов (при $\delta H_n = \pm 1$ см), отличаются от истинного значения B на величину меньше, чем 0.1%.

Вклад в вероятность распада нейтрона фирцевского интерференционного члена (коэффициент b) приводит к тому, что в (5) следует заметить единицу на $1 + b \frac{m_e c^2}{E_e}$ [15]. Коэффициенты A и B определяются через отношения вида $X = \frac{N_{j,k}^+ - N_{j,k}^-}{N_{j,k}^+ + N_{j,k}^-}$. Из-за наличия фирцевского ин-

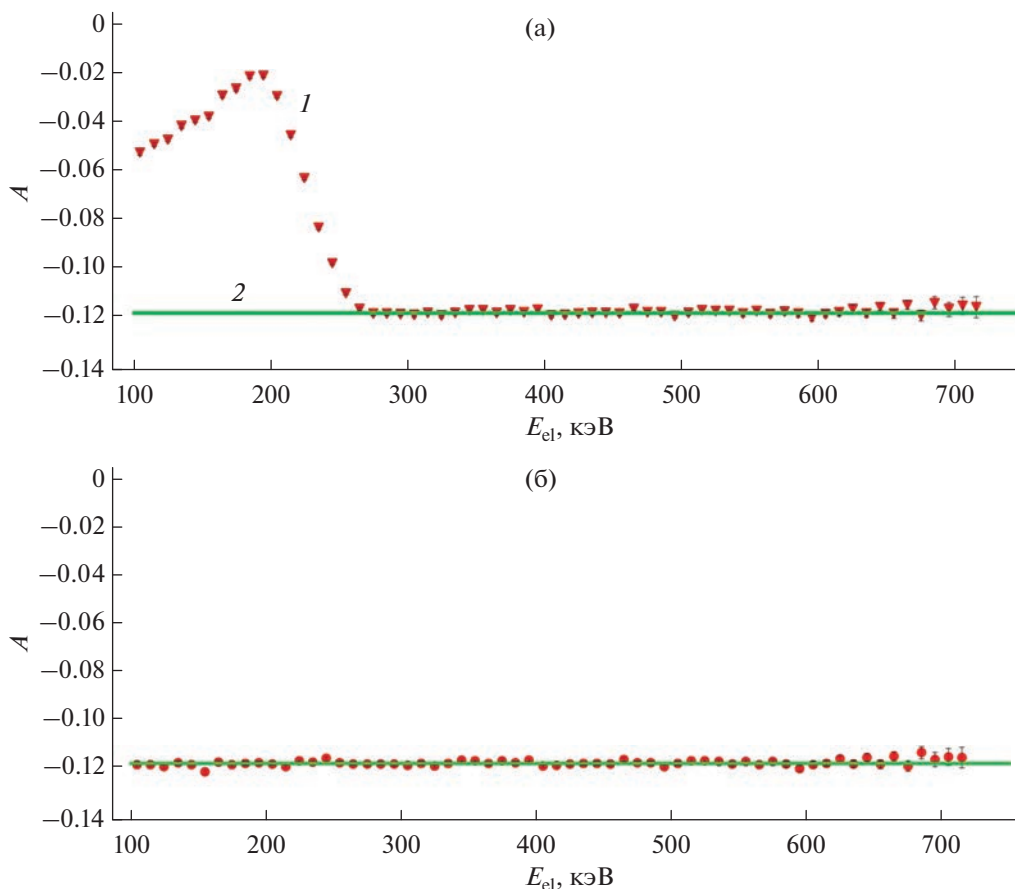


Рис. 4. Коэффициент A : 1 — определенный по формуле (9) в вытягивающем протоны электрическом поле 0.001 (а), 0.1 В/см (б), $\bar{A} = -0.1186(1)$, $\Delta A = 1\sigma$; 2 — заложенный при моделировании $A = -0.1187$.

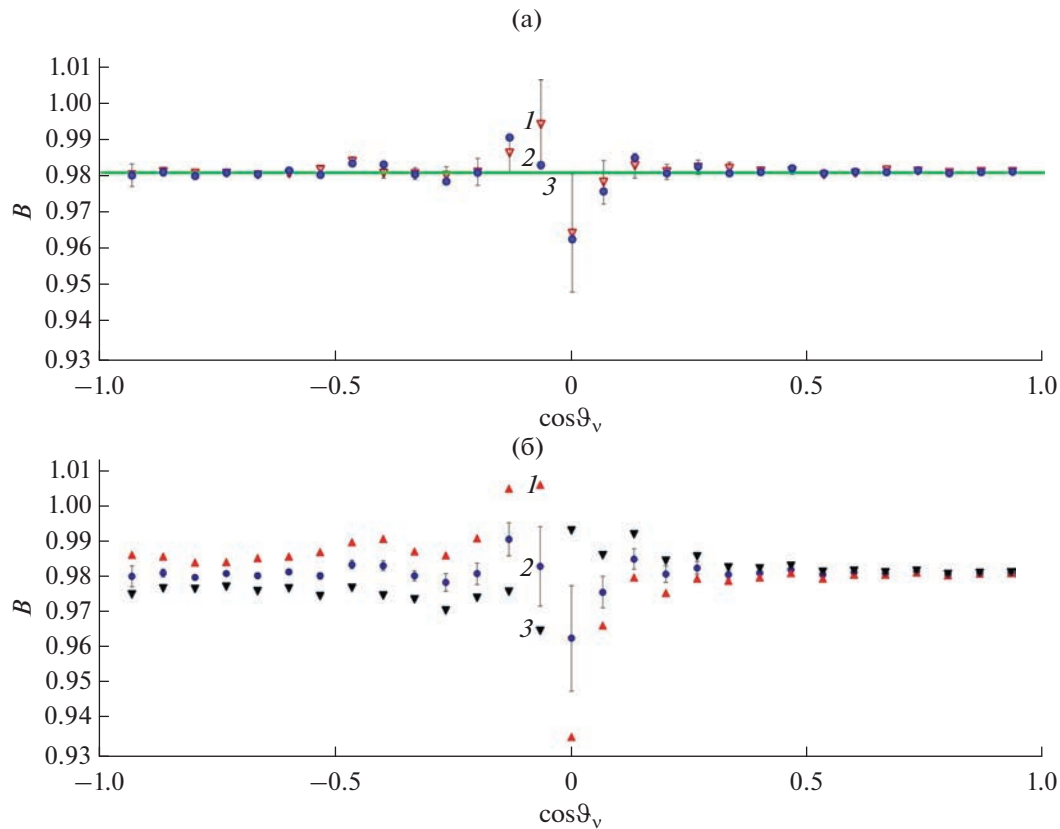


Рис. 5. Зависимость коэффициента B от $\cos \vartheta_v$ при наличии малого, вытягивающего протоны электрического поля: а – также при его практическом отсутствии ($1 - \Delta U = -0.2$ В, $\bar{B} = 0.9809(1)$, $\Delta B = 2\sigma$, $2 - \Delta U = -20$ В, $\bar{B} = 0.9808(1)$, $\Delta B = 1\sigma$, $3 -$ коэффициент $B = 0.9807$, заложенный при моделировании); б – расчет средних косинусов из формулы (10) при отличных от истинной плотностях ультрахолодных нейтронов ($1 - H_n = 137$ см, $\delta = 1$ см, $\bar{B} = 0.9815(1)$, $\Delta B = 8\sigma$; $2 - H_n = 136$ см, $\delta = 0$ см, $\bar{B} = 0.9808(1)$, $\Delta B = 1\sigma$; $3 - H_n = 135$ см, $\delta = -1$ см, $\bar{B} = 0.9801(1)$, $\Delta B = -6\sigma$).

терференционного члена происходит перенормировка $X = \frac{\tilde{X}}{1 + b \frac{m_e c^2}{E_e}}$ и, как следствие, в вычис-

ленных по формулам (9), (10) коэффициентах A и B будет неучтенный вклад коэффициента b . В отношении A/B вклад от фирцевского интерференционного члена сокращается.

ПРОЧНОСТНЫЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Система охлаждения

Система охлаждения предназначена для охлаждения и термостатирования сверхпроводящих катушек. Их внутренний диаметр порядка 510 мм, длина 3500 мм. Для перехода в сверхпроводящее состояние катушек, изготовленных из сплава NbTi,

Таблица 3. Тепловые потоки экспериментальной установки “Соленоид”

Параметры	Температура	
	4.2 К	80 К
Теплоприток по подвескам, Вт	0.70	27.69
Теплоприток по вводам в арматуре, Вт	1.00	—
Теплоприток по тоководам, Вт	0.22	—
Излучение, Вт	0.36	106.89
Тепловыделения при смене полярности, Вт	0.18	—
Итого, Вт	2.46	134.58
Испарение жидкого He или расход газообразного He, л/ч	3.08	300

необходимо их охлаждение ниже 9.5 К [17]. Тепловой режим достигается сжижением гелия и его заливкой взамен испарившегося гелия в погружную ванну со сверхпроводящими катушками. Испарение гелия происходит за счет тепловых потоков по тепловым мостам, тепловому излучению и циклически повторяющемуся тепловому действию вихревых индукционных токов, возникающих при изменении потока магнитного поля за счет смены полярности [18].

Сверхпроводящие обмотки электромагнитной системы охлаждаются кипящим в ванне жидким гелием. Внутри ванны с гелием находится экспериментальная камера. Между гелиевой ванной и экспериментальной камерой, а также между ванной и вакуумным кожухом расположены тепловые экраны, охлаждаемые газообразным гелием по трубчатым каналам экрана. Экран служит для снижения теплового излучения при регулярном технологическом отопе экспериментальной камеры до 300 К. Помимо теплового экрана для снижения тепловых потоков используют многослойную вакуумную изоляцию. Для осуществления циркуляции и охлаждения газообразного гелия в тепловом экране применяют криокуллер, работа которого основана на цикле Стирлинга [19]. Пары гелия сбрасываются из ванны в газгольдер.

В табл. 3 представлены тепловые нагрузки, воздействующие на гелиевую ванну и тепловой экран. Из табл. 3 видно, что тепловая нагрузка на гелиевом температурном уровне определяется в основном притоками тепла по тепловым мостам. Для обеспечения необходимого теплового режима требуется охладитель производительностью 3.08 л/ч. Система охлаждения теплового экрана газообразным гелием должна обеспечивать его циркуляцию при расходе 300 л/ч в двух параллельных ветвях охлаждения.

При расчете циклического нагрева считали, что теплоотвод в гелий осуществляется с цилиндрических поверхностей катушек. Толщину электрической изоляции обмоточного провода принимали равной 0.2 мм, а коэффициент ее теплопроводности 0.02 Вт/(м · К) при 4.2 К. Расчет проводили для пятиминутного цикла смены полярности и пауз между тепловыми циклами, равными 20 мин. На рис. 6 показана динамика изменения тепловыделений и максимальной температуры при смене полярности “пробковой” и основной катушек.

Кривые динамики температурных полей приведены на рис. 7. Анализ теплофизики экспериментальной установки позволяет на данном этапе исследований сделать следующие выводы: мак-

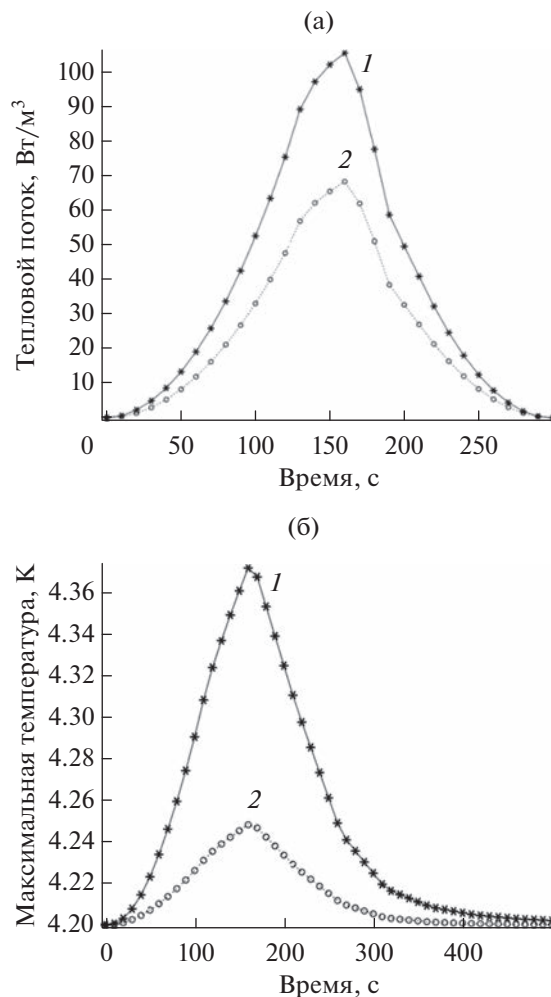


Рис. 6. Динамика тепловыделения и температурных полей в “пробковом” соленоиде (1) и основном соленоиде (2), зависимость от времени: а – теплового потока; б – максимальной температуры.

симум температуры в катушках совпадает с максимумом тепловыделения и составляет 4.37 К и наблюдается в момент времени, когда индукция в катушках равна нулю; при окончании тепловыделения обе катушки остывают за 7 мин до исходной температуры.

Прочностные расчеты конструктивных элементов установки

Для обеспечения механической безопасности конструктивных элементов установки по измерению асимметрии β -распада была проведена серия прочностных расчетов и оценена возможность достижения предельных механических состояний. Для расчета напряжений на плоских днищах и цилиндрических обечайках были применены численные методы, использующиеся в механике

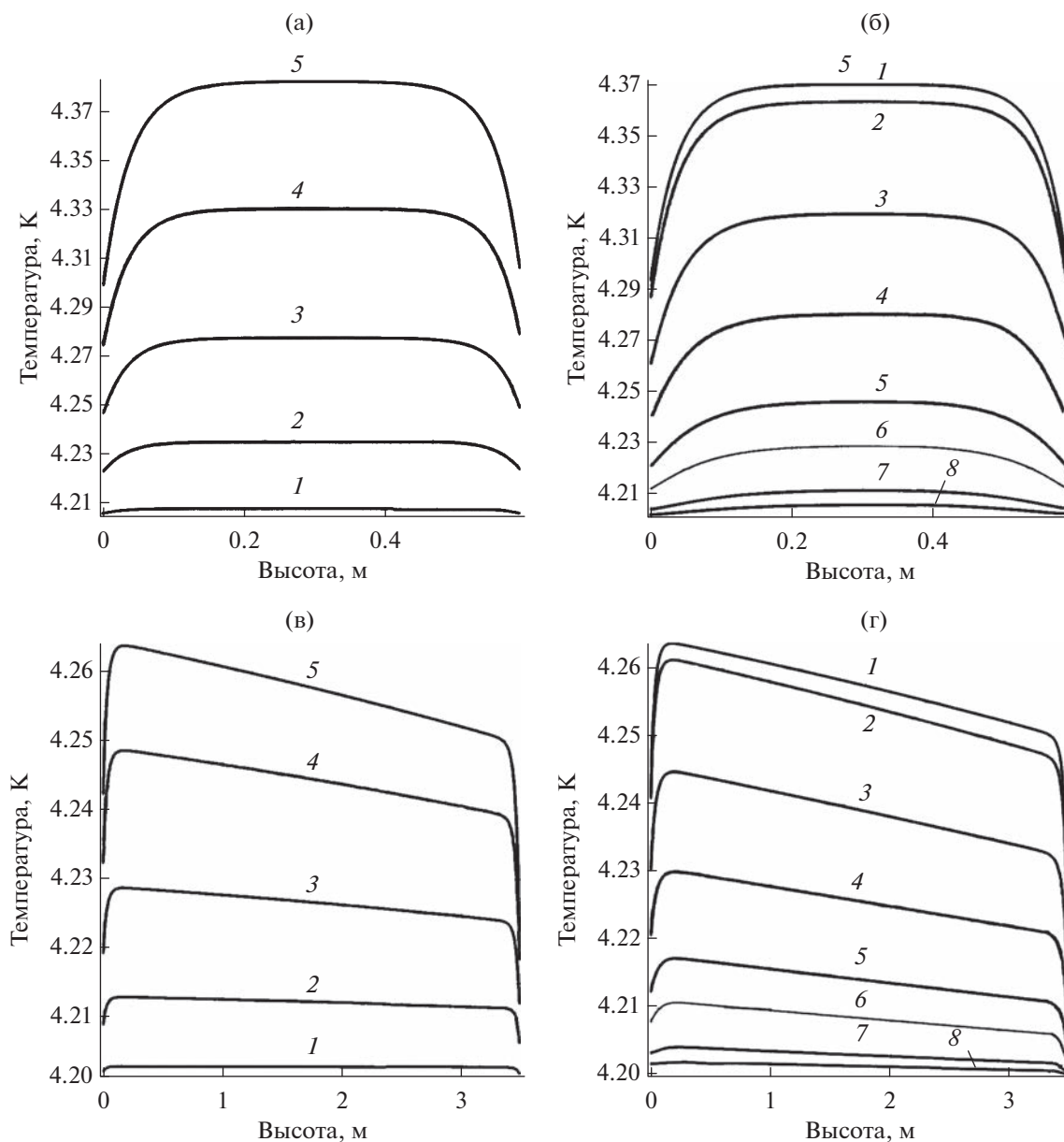


Рис. 7. Динамика роста и падения температур при смене полярности: а – нагрев “пробкового” соленоида в течение 0.5 (1), 1.0 (2), 1.5 (3), 2.0 (4), 2.5 мин (5); б – охлаждение “пробкового” соленоида в течение 2.5 (1), 3.0 (2), 3.5 (3), 4.0 (4), 4.5 (5), 5.0 (6), 6.0 (7), 7.0 мин (8); в – нагрев основного соленоида в течение 0.5 (1), 1.0 (2), 1.5 (3), 2.0 (4), 2.5 мин (5); г – охлаждение основного соленоида в течение 2.5 (1), 3.0 (2), 3.5 (3), 4.0 (4), 4.5 (5), 5.0 (6), 6.0 (7), 7.0 мин (8).

сплошных сред. Для рассмотрения вопроса о потере устойчивости был необходим расчет защиты от пластического разрушения конструктивных элементов установки. Такой расчет был выполнен по упругопластической модели поведения материала с учетом неоднородностей геометрии. В качестве рабочей была выбрана модель с применением функции текучести Мизеса и связанным с ним правилом текучести. Также учитывали влияние на поле напряжений геометрической не-

линейности [20]. Результаты численных расчетов показаны на рис. 8.

Механическая безопасность была подтверждена проведением расчетов на прочность с использованием верифицированной универсальной программной системы конечно-элементного анализа SolidWorks Simulation. Результаты компьютерного моделирования показали, что все необходимые запасы прочности для основных элементов обеспечиваются.

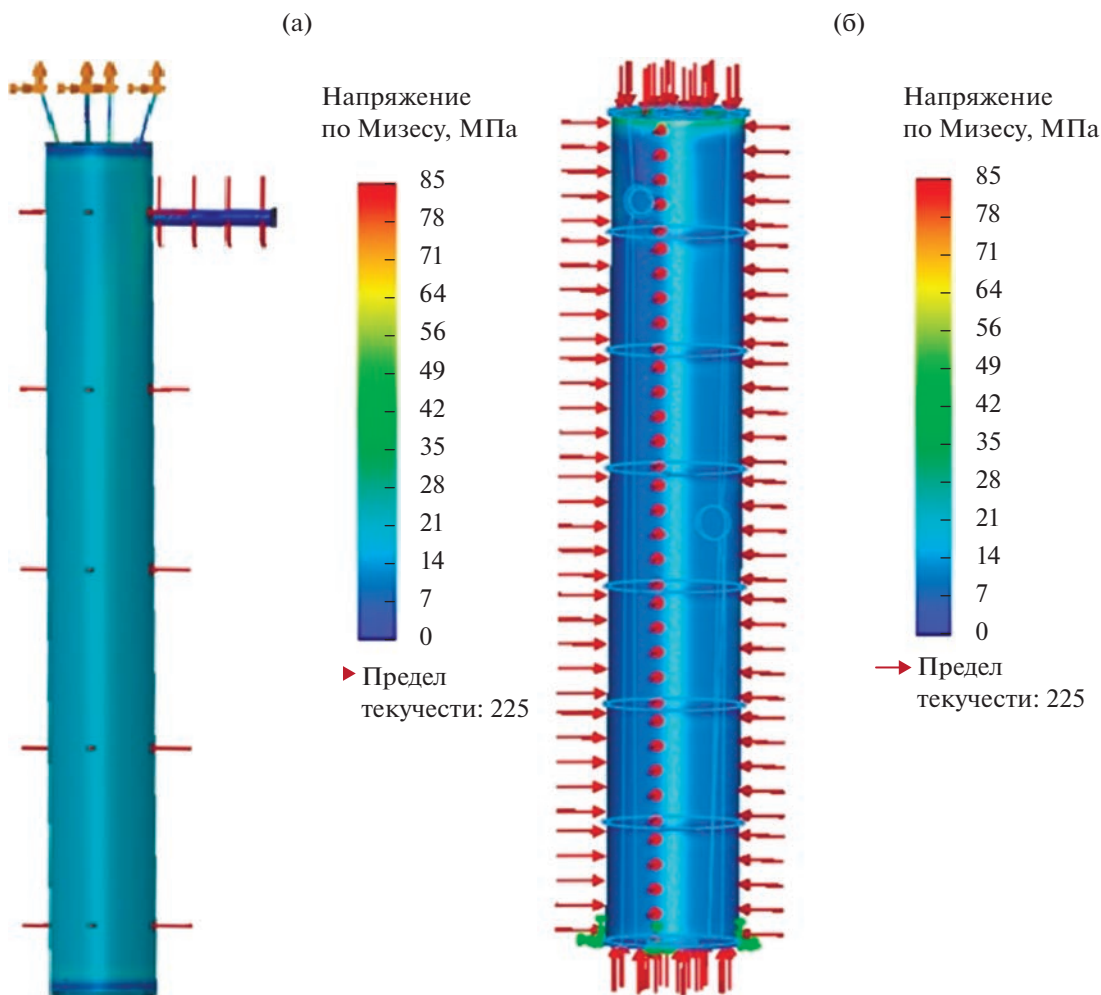


Рис. 8. Расчет напряжений по упругопластической модели Мизеса: а – гелиевая емкость; б – вакуумный кожух.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнены расчеты магнитных и электрических полей установки, оценки теплопритоков к гелиевому криостату и подобрано требуемое для отвода тепла оборудование. Прочностные расчеты подтвердили возможность реализации установки в выбранной конструкции с учетом размеров гелиевого криостата.

Приведенные расчеты магнитных полей демонстрируют возможность обеспечить однородность магнитного поля в области распада нейтрона на уровне 10^{-3} , что дает точность определения среднего косинуса угла вылета электронов порядка 10^{-4} . Расчет электростатической системы показал, что использование системы кольцевых электродов обеспечивает достаточную однородность электрического поля в области распада, а применение сеточных электродов позволяет отражать протоны на расстояниях порядка 1 см. Приложение к сеточным электродам электрического потенциала ~ 30 кВ, как ожидается, не вызовет автоэмиссионный ток электронов.

Моделирование эксперимента по измерению коэффициентов A и B показало, что возможно одновременное измерение коэффициентов при условии, что к области распада высотой порядка 2 м приложено однородное, вытягивающее протоны электрическое поле напряженностью 0.1 В/см. На точность измерения коэффициента B существенное влияние оказывает качество оценки плотности распределения ультрахолодных нейтронов в области распада. Погрешность определения истинной величины максимальной высоты подъема ультрахолодных нейтронов в области распада на уровне 1 см приводит к погрешности определения B на уровне меньше 0.1%.

При учете того, что неоднородности магнитного и электрического полей не вносят вклад в погрешность измерения A и B на уровне $\sim 0.1\%$, а вклад в погрешность определения λ из отношения $\frac{A-B}{A+B}$ из-за поляризации отсутствует, можно утверждать, что точность измерения λ в предлага-

емом эксперименте с ультрахолодными нейтронами составит $\sim 10^{-4}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-02-00547-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серебров А.П., Жеребцов О.М., Мурашкин А.Н., Ключников Г.Н., Фомин А.К. // Ядерная физика. 2019. Т. 82. № 2. С. 1.
2. Beck M., Ayala G.F., Borg M., Kahlenberg J., Muñoz H.R., Schmidt C., Wunderle A., Heil W., Maissonobe R., Simson M., Soldner T., Viroi R., Zimmer O., Klopff M., Konrad G., Baefler S., Glück F., Schmidt U. // Phys. Rev. C. 2020. V. 101. Iss. 5. P. 055506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.101.055506>
3. Märkisch B., Mest H., Saul H., Wang X., Abele H., Dubbers D., Klopff M., Petoukhov A., Roick C., Soldner T., Werder D. // 2019. Phys. Rev. Lett. V. 122. P. 242501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.242501>
4. Ivanov A.N., Pitschmann M., Troitskaya N.I. // Phys. Rev. D. 2013. V. 88. Iss. 7. P. 073002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.88.073002>
5. Brown M.A.-P., Dees E.B., Adamek E. et al. (UCNA Collaboration) // Phys. Rev. C. 2018. V. 97. Iss. 3. P. 035505. <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.97.035505>
6. Darius G., Byron W.A., DeAngelis C.R., Hassan M.T., Wietfeldt F.E., Collett B., Jones G.L., Dewey M.S., Mendenhall M.P., Nico J.S., Park H., Komives A., Stephenson E.J. // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 119. Iss. 4. P. 042502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.042502>
7. Серебров А.П., Кузнецов И.А., Степаненко И.В., Алдуиценок А.В., Ласаков М.С., Мостовой Ю.А., Ерозолимский Б.Г., Дьюи М.С., Вьетфельд Ф., Циммер О., Бернер Х. // ЖЭТФ. 1998. Т. 113. Вып. 6. С. 1963. <https://doi.org/10.1134/1.558574>
8. Schumann M., Soldner T., Deissenroth M., Glück F., Krempel J., Kreuz M., Märkisch B., Mund D., Petoukhov A., Abele H. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. Iss. 19. P. 191803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.191803>
9. Детекторы альфа-частиц на основе ZnS. https://www.yeint.ru/materialy_iz_sulfida/
10. Jingjun W., Daowei D., Jinfu Z., Zhi Z., Tao X., Jianmin L., Junli L., Yinong L. // Preliminary Design of a FADC Readout System for the Alpha/Beta Discrimination in a Large Area Plastic Scintillation Detector. <https://arxiv.org/abs/2010.14093>
11. Chubar O., Elleaume P., Chavanne J. // J. Synchr. Rad. 1998. V. 5. P. 481. <https://doi.org/10.1107/S0909049597013502>
12. Федоров И.А. Исследование термо- и автоэмиссионных свойств катодов из интеркалированного пирографита: Дис. ... канд. техн. н.: 01.04.04. Долгопрудный: Изд. НИУ МФТИ, 2019. 108 с.
13. Елинсон М.И., Васильев Г.Ф. Автоэлектронная эмиссия. М.: Физматлит, 1958. 272 с.
14. Фурсей Г.Н. // Соросовский образовательный журн. 2000. Т. 6. № 11. С. 96.
15. Severijns N., Beck M., Naviliat-Cuncic O. // Rev. Mod. Phys. 2006. V. 78. Iss. 3. P. 991. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.78.991>
16. Serebrov A.P., Zhrebtsov O.M., Klyushnikov G.N. // AIP Conf. Proc. 2018. V. 1959. P. 100008. <https://doi.org/10.1063/1.5034755>
17. Bottura L. // IEEE Trans Appl Supercond. 2000. V. 10. № 1. P. 1054. <https://doi.org/10.1109/77.828413>
18. Sattarov R.R., Galiakberova E.F. // Solid State Phenomena. 2017. V. 265. P. 772. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.265.772>
19. Yunwei S., Dongli L., Sifan C., Qinyu Z., Lei L., Zhihua G., Min Q. // Appl. Thermal Engin. 2020. V. 166. Iss. 8. P. 114667. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.114667>
20. Ortiz M., Simo J.C. // Int. J. Numer. Methods Engin. 1986. V. 23. Iss. 3. P. 353. <https://doi.org/10.1002/nme.1620230303>

New Possibilities for Measuring the Ratio of the Axial and Vector Weak Interaction Constants

A. P. Serebrov^{1,*}, O. M. Zhrebtsov¹, G. N. Klyushnikov¹, A. O. Koptuykhov¹,
A. R. Moroz¹, A. N. Murashkin¹, A. K. Fomin¹

¹Petersburg Nuclear Physics Institute named by B.P. Konstantinov, National Research Center "Kurchatov Institute", Gatchina, Leningrad region, 188300 Russia

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

An experiment is being developed to determine the value of λ , the ratio of the axial weak interaction constant G_A to the vector constant G_V , by simultaneously measuring the electron (A) and neutrino (B) asymmetries of β -decay on the same setup. The λ measurement is based on the ratio: $\lambda = (A - B)/(A + B)$. Simultaneous measurements of A and B on the same setup are suggested to be carried out using ultracold neutrons stored in the magnetic field of a superconducting solenoid. The proposed method for determining λ , firstly, makes it possible to neglect the contribution of the Firtz interference term, and, secondly, eliminates the need for accurate measurement of the neutron polarization. The presented method allows us to measure the λ value with a precision of 10^{-4} .

Keywords: standard model, weak interaction, neutron β -decay asymmetry, ultracold neutrons.

УДК 537.622.6:539.216.2

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА СВЕРХРЕШЕТОК Dy–Co ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ КОМПЕНСАЦИИ

© 2023 г. М. В. Макарова^{a, b, *}, Е. А. Кравцов^{a, b}, В. В. Проглядо^a,
И. А. Субботин^c, Э. М. Пашаев^c, Д. Холин^d, Ю. Н. Хайдуков^{e, f}

^aИнститут физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, 620137 Россия

^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002 Россия

^cНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
Москва, 123182 Россия

^dИнститут физических проблем им. П.Л. Капицы Российской академии наук,
Москва, 119334 Россия

^eИнститут физики твердого тела общества Макса Планка,
Штутгарт, 70569 Германия

^fНаучно-исследовательский институт ядерной физики
им. Скобельцина Московского государственного университета, Москва, 119234 Россия

*e-mail: makarova@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 20.02.2022 г.

После доработки 18.04.2022 г.

Принята к публикации 18.04.2022 г.

Взаимодополняющими методами рефлектометрии поляризованных нейтронов и керровской магнитометрии проведено исследование магнитного упорядочения многослойной структуры Dy–Co. Установлено, что при напылении слоев происходит частичное перемешивание слоев Dy и Co с образованием интерметаллида DyCo₂. Полученные данные позволили определить профили намагниченности отдельных слоев на атомном уровне. Вблизи точки компенсации данные нейтронной рефлектометрии удалось описать в предположении, что магнитной структуры слоев неколлинеарна. Тройные петли гистерезиса, наблюдаемые в той же области температур, вероятнее всего, свидетельствуют о не идентичности внешних и внутренних слоев сверхрешетки. Неоднородность распределения намагниченности по толщине слоя DyCo₂ можно объяснить сильным обменным взаимодействием на границах раздела сред. В небольшом внешнем магнитном поле, обменное взаимодействие между слоями образца доминирует над взаимодействием магнитных моментов слоев с внешним магнитным полем, которое характеризуется энергией Зеемана. Антипараллельное упорядочение магнитных моментов слоев Co и DyCo₂ искажено приложенным полем, в результате угол между векторами намагниченности максимален только на границах раздела слоев.

Ключевые слова: металлические магнитные сверхрешетки, перпендикулярная магнитная анизотропия, профили распределения поляризуемости, рефлектометрия поляризованных нейтронов.

DOI: 10.31857/S102809602304012X, **EDN:** JOJKQF

ВВЕДЕНИЕ

Возросший за последние 10 лет интерес к многослойным системам редкоземельный металл/переходный металл связан с продемонстрированной в работе [1] возможностью сверхбыстрого переключения намагниченности подобных структур при помощи циркулярно поляризованного фемтосекундного лазерного импульса. Благодаря антиферромагнитному упорядочению на границе слоев редкоземельного и переходного металлов, характерные представители данного класса структур: Gd/Fe, Tb/Co, Ho/Co, GdFeCo и т.п., представляют собой искусственные ферромагнетики

[2–11]. Если добиться компенсации магнитных моментов подрешеток, что облегчает процесс их перемагничивания лазерным импульсом.

Изучаемая в настоящей работе структура Dy/Co является ярким примером описанных выше структур. Магнитные моменты Dy и Co упорядочиваются антипараллельно [2, 8–11]; температуры Кюри и магнитные моменты этих металлов различны. Варьируя толщины слоев и температуру, можно в широких пределах изменять магнитное упорядочение в этой системе, в том числе добиваться компенсации магнитных моментов подрешеток Dy и Co. Благодаря этому, сверхрешетки Dy/Co являются претендентами для создания на

их основе элементов сверхбыстрой магнитооптической записи информации [1]. Также в сверхрешетках Dy/Co со сравнительно тонкими слоями может существовать перпендикулярная магнитная анизотропия, что при приложении внешнего магнитного поля приводит к возникновению новых, в том числе неколлинеарных, типов магнитного упорядочения. В настоящей статье исследована магнитная структура образца Dy(2.0 нм)/Co(3.0 нм) взаимодополняющими методами рефлектометрии поляризованных нейтронов и керровской магнитометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве образца была выбрана система Nb/[Dy/Co]₄₀/Al. Образец изготовлен методом высоковакуумного магнетронного распыления. Слои Al номинальной толщины 10.0 нм, Co – 3.0 нм, Dy – 2.0 нм и Nd толщиной 5.0 нм были осаждены последовательно на монокристаллической подложке Si(001) [12, 13]. Исследование методом рентгеновской рефлектометрии было выполнено на дифрактометре Rigaku SmartLab с использованием излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0.1518$ нм). Как известно, кривые, полученные этим методом, дают информацию о распределении электронной плотности в исследуемой структуре по глубине, что, в свою очередь, позволяет определять отражательную и пропускающую способность слоев, состоящих из каждого сорта атомов в отдельности. Поляризуемость исследуемых слоев, связанная с их плотностью, можно выразить через коэффициент преломления как $n_i = 1 - \delta_i - i\beta_i = 1 - \chi_i^i$. В рентгеновском диапазоне значение мнимой части поляризуемости для атомов элементов, составляющих слои в исследуемой системе, на порядок меньше действительной. Поэтому далее речь идет о профиле распределения только действительной части поляризуемости.

Для восстановления профиля распределения поляризуемости необходимо решить обратную задачу, которая предполагает нахождение модели исследуемой структуры, удовлетворяющей имеющейся кривой рентгеновской рефлектометрии. В настоящей работе использован ламельный подход, описанный в [14, 15] и успешно примененный в [12, 16] для восстановления профилей поляризуемости по глубине металлических систем.

Измерения намагниченности сверхрешетки проводили по полярному магнитооптическому эффекту Керра при температуре от 300 до 4 К в магнитном поле напряженностью до 10 кЭ, направленном перпендикулярно плоскости пленки на лабораторной установке Института физических проблем.

Измерения методом рефлектометрии поляризованных нейтронов с полным поляризационным анализом проводили на рефлектометре NREX на исследовательском реакторе FRM II. Эксперименты выполнены в стандартной геометрии $\theta-2\theta$ с использованием излучения с длиной волны 0.43 нм; эффективность поляризатора составляла 99.99%; анализатора – 98%. Получены четыре коэффициента отражения нейтронов в зависимости от переданного импульса: две зависимости без переворота спина (R^{++} и R^{--}) и две с переворотом спина (R^{+-} и R^{-+}). Магнитное поле было приложено только параллельно плоскости образца. Обработка полученных кривых рефлектометрии поляризованных нейтронов проводили с использованием программы GenX [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ

В работах [15, 17] было показано, что при напылении слои Dy и Co частично смешиваются и могут образовывать интерметаллиды DyCo₂, DyCo₃ в зависимости от соотношения толщин слоев. В результате анализа было получено хорошее совпадение экспериментальной кривой рентгеновской рефлектометрии с расчетной (рис. 1а). Фактический период сверхрешетки равен 5.2 ± 0.1 нм (номинальный период равен 5.0 нм).

Полученное распределение поляризуемости χ_0 по глубине образца представлено на рис. 1б. Видно, что, с одной стороны, сохраняется строгая периодичность слоистой системы, а с другой стороны, обнаружено значительное перемешивание Dy и Co на межслоевых границах. Значения поляризуемости для “чистых” слоев Co ($\chi_0^{\text{Co}} = 4.81 \times 10^{-5}$) и Dy ($\chi_0^{\text{Dy}} = 3.79 \times 10^{-5}$) не соответствуют экспериментальным. Однако профиль распределения поляризуемости по глубине никак нельзя объяснить обычным диффузным перемешиванием слоев Co и Dy, поскольку среднее значение поляризуемости в слоях превышает таковое для перемешанных слоев. Расчеты поляризуемости позволяют утверждать, что реальная структура исследуемого образца может быть описана только моделью с чередующимися слоями Co/DyCo₂.

Гистерезисные зависимости поляризации изученной пленки, измеренные при температурах 80, 100, 125 и 150 К методом керровской магнитометрии в полярной ориентации, показаны на рис. 2. Наличие в образце остаточной намагниченности указывает на то, что ниже 150 К в рассматриваемой системе проявляется сильная перпендикулярная анизотропия. Следует отметить, что эффект Керра сильнее зависит от направления намагниченности в слоях кобальта. Выше температуры (точки) компенсации вдоль внешнего поля ори-

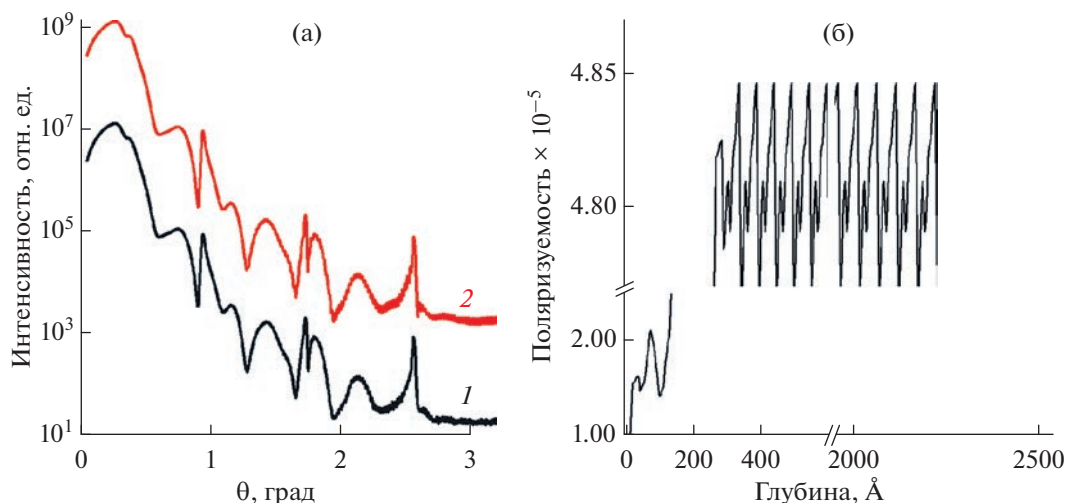


Рис. 1. Экспериментальная (1) и расчетная (2) кривые рентгеновской рефлектометрии (а); профиль распределения поляризуемости по глубине образца (б).

ентируется вектор намагниченности подрешетки кобальта, а ниже — подрешетки диспрозия. Ориентация подсистем меняется на противоположную при переходе через точку компенсации. На рис. 2 можно заметить, что в рассмотренной системе Dy/Co она оказалась вблизи 110 K. В окрестности температуры компенсации сложную тройную форму петли гистерезиса (рис. 2) можно объяснить конкуренцией нескольких факторов: сильного антиферромагнитного обмена на границе DyCo_2/Co , магнитной анизотропии и энергии Зеемана. В работах [18, 19] было показано, что в подобных условиях возможно образование веерной магнитной структуры. Чтобы определить упорядочение магнитных моментов слоев Co и DyCo_2 , были проведены измерения

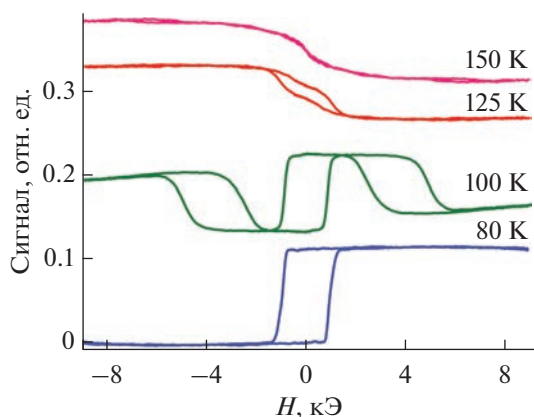


Рис. 2. Изменение поляризации образца в зависимости от напряженности внешнего магнитного поля, приложенного перпендикулярно плоскости пленки.

методом рефлектометрии поляризованных нейтронов при 100 K в магнитном поле $H = 1200$ Э (рис. 3).

Магнитные и нейтронографические исследования показали, что векторы намагниченности системы частично ориентированы в плоскости образца, частично перпендикулярно. Также на нейтронных рефлектограммах появляется дополнительное отражение между первым и вторым брэгговскими пиками, которое нельзя описать в модели однородно намагниченных слоев. Эту особенность можно объяснить в модели неоднородного распределения намагниченности [19], поэтому слой DyCo_2 был условно разделен на три части. Магнитные моменты слоев на границе раздела DyCo_2 и Co упорядочены антипараллельно друг другу. Намагниченность слоя DyCo_2 равна 690 Гс, ее вектор ориентирован под углом 250° . Намагниченность Co слоя равна 1380 Гс, а угол между ее вектором и магнитным полем равен 70° . Неоднородность распределения намагниченности по толщине слоя DyCo_2 можно объяснить сильным обменным взаимодействием на границах раздел сред. В небольшом внешнем магнитном поле обменное взаимодействие между слоями доминирует над взаимодействием магнитных моментов слоев с внешним магнитным полем, которое характеризуется энергией Зеемана. Антипараллельное упорядочение магнитных моментов слоев Co и DyCo_2 искажено приложенным полем, в результате угол между векторами намагниченности максимален только на границах раздела слоев.

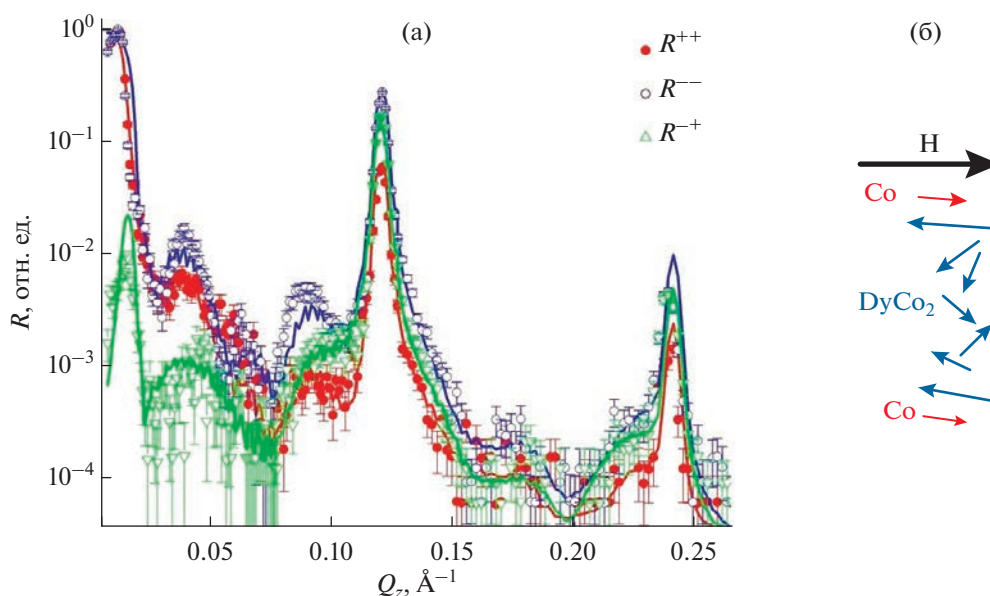


Рис. 3. Экспериментальные (точками) и расчетные (сплошными линиями) рефлектометрические кривые, полученные в магнитном поле 1.2 кЭ при температуре $T = 100$ К, для трех случаев переориентации спинов (а). Схематичное расположение векторов магнитного поля H и намагниченности в слое Co и по толщине слоя DyCo₂ (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано поведение магнитной подсистемы слоистой структуры Dy/Co взаимодополняющими методами: рефлектометрии поляризованных нейтронов и керровской магнитометрии. С помощью рентгеновской рефлектометрии установлено, что при напылении слоистой структуры происходит частичное перемешивание слоев Dy и Co с образованием интерметаллида DyCo₂. Для понимания механизмов эффектов, наблюдаемых в магнитных подсистемах образца, были определены профили намагниченности внутри отдельных слоев. Установлено, что вблизи точки компенсации магнитное состояние неколлинеарное. Тройные петли гистерезиса, наблюдаемые вблизи температуры компенсации, можно объяснить неоднородностью состава образца.

Аналогичная гетероструктура с перпендикулярной магнитной анизотропией, содержащая слою ферромагнетика (Co) в контакте с ферри-магнитными слоями (DyCo₂), может являться потенциальным элементом устройства, в котором необходимо перемагничивание импульсами фемтосекундного лазера [20].

БЛАГОДАРНОСТИ

Синтез образцов и магнитометрические измерения выполнены в Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Россий-

ской Федерации (тема “Спин” № АААА-А18-118020290104-2).

Эксперименты по рефлектометрии поляризованных нейтронов и анализ экспериментальных нейтронографических данных выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения № 075-15-2022-830 от 27 мая 2022 г. (продолжение Соглашения № 075-15-2021-1358 от 12 октября 2021 г).

Эксперименты по рентгеновской диагностике на оборудовании Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований НИЦ “Курчатовский институт” и анализ экспериментальных данных проведены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования, соглашение № 075-15-2021-1350 от 5 октября 2021 г. (внутренний номер 15. СИН.21.0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mangin S., Gottwald M., Lambert C.-H., Steil D. // Nature Materials. 2014. V. 13. P. 286. <https://doi.org/10.1038/NMAT3864>
2. Kravtsov E., Haskel D., te Velthuis S.G.E., Jiang J.S., Kirby B.J. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 134438. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.134438>
3. Drovoskov A.B., Kreines N.M., Savitsky A.O., Kravtsov E.A., Ryabukhina M.V., Proglyado V.V., Ustinov V.V. // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 115802. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa54f1>
4. Mangin S., Hauet T., Fischer P., Kim D.H., Kortright J.B., Chesnel K., Arenholz E., Fullerton E.E. // Phys. Rev. B.

2008. V. 78. P. 024424.
<https://doi.org/10.1103/Phys.RevB.78.024424>
5. Kirilyuk A., Kimel A.V., Rasing T. // *Rev. Mod. Phys.* 2010. V. 82. P. 2731.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.2731>
 6. Lambert C.-H., Mangin S., Varaprasad B.S.D.Ch.S., Takahashi Y.K., Hehn M., Cinchetti M., Malinowski G., Hono K., Fainman Y., Aeschlimann M., Fullerton E.E. // *Science*. 2014. V. 345. P. 1337.
<https://doi.org/10.1126/science.1253493>
 7. Romer S., Marioni M.A., Thorwarth K., Joshi N.R., Corticelli C.E., Hug H.J., Oezer S., Parlinska-Wojtan M., Rohrmann H. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 222404.
<https://doi.org/10.1063/1.4767142>
 8. Becker J., Tsukamoto A., Kirilyuk A. // *Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 118. P. 117203.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.117203>
 9. Arora A., Mawass M.-A., Sandig O., Luo Ch., Ünal Ah.A., Radu F., Valencia S., Kronast F. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 9456.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-09615-1>
 10. Shan Z.S., Sellmyer D.J. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. № 16. P. 10433.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.10433>
 11. Shan Z.S., Sellmyer D.J., Jaswal S.S., Wang Y.J., Shen J.X. // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 63. № 4. P. 443.
<https://doi.org/10.1103/physrevlett.6.449>
 12. Subbotin I.A., Pashaev E.M., Vasiliev A.L., Chesnokov Yu.M., Prutskov G.V., Kravtsov E.A., Makarova M.V., Proglyado V.V., Ustinov V.V. // *Physica B.* 2019. V. 573. P. 28.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.06.044>
 13. Макарова М.В., Кравцов Е.А., Проглядо В.В., Хайдуков Ю.Н., Устинов В.В. // *ФТТ*. 2020. Т. 62. № 9. С. 1499.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2020.09.49776.15H>
 14. Yakunin S.N., Makhotkin I.A., Nikolaev K.V., van de Kruijs R.W.E., Chuev M.A., Bijkerk F. // *Optics Express*. 2014. V.22. № 17. P. 20076.
<https://doi.org/10.1364/OE.22.020076>
 15. Zameshin A.A., Makhotkin I.A., Yakunin S.N., van de Kruijs R.W., Yakshin A.E., Bijkerk F. // *J. Appl. Crystallography*. 2016. V. 49. № 4. P. 1300.
<https://doi.org/10.1364/OE.22.020076>
 16. Chesnokov Y.M., Vasiliev A.L., Prutskov G.V., Pashaev E.M., Subbotin I.A., Kravtsov E.A., Ustinov V.V. // *Thin Solid Films*. 2017. V. 632. P. 79.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.033>
 17. Björck M., Andersson G. // *J. Appl. Cryst.* 2007. V. 40. P. 1174.
<https://doi.org/10.1107/S0021889807045086>
 18. Chen K., Lott D., Radu F. // *Sci. Rep.* 2015. P. 18377.
<https://doi.org/10.1038/srep18377>
 19. Higgs T.D.C., Bonetti S., Ohldag H., Banerjee N., Wang X.L., Rosenberg A.J., Cai Z., Zhao J.H., Moler K.A., Robinson J.W.A. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 30092.
<https://doi.org/10.1038/srep30092>
 20. Liao J., He H., Zhang Z., Ma B., Jin Q.Y. // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. P. 023907.
<https://doi.org/10.1063/1.3536476>

Magnetic Structure of Dy–Co Superlattice near the Compensation Temperature

M. V. Makarova^{1, 2, *}, E. A. Kravtsov^{1, 2}, V. V. Proglyado¹, I. A. Subbotin³, E. M. Pashaev³, D. Kholin⁴, Yu. N. Khaydukov^{5, 6}

¹*Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620137 Russia*

²*Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia*

³*National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia*

⁴*P.L. Kapitza Institute for Physical Problems RAS, Moscow, 119334 Russia*

⁵*Max Planck Institute for Solid State Physics, Stuttgart, 70569 Germany*

⁶*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow, 119234 Russia*

*e-mail: makarova@imp.uran.ru

The magnetic ordering of the multilayer structure of Dy–Co was studied using complementary methods of polarized neutron reflectometry and Kerr magnetometry. It was found that during the deposition of a layered structure, the Dy and Co layers are partially mixed with the formation of the DyCo₂ intermetallic compound. The profiles of the magnetization of individual layers at the atomic level were determined. It was managed to describe a noncollinear magnetic structure of the layers near the compensation point using the neutron reflectometry data. The triple hysteresis loops observed in the same temperature range most likely indicated the non-identity of the outer and inner superlattice layers. The inhomogeneity profile of the DyCo₂ layer magnetization distribution can be explained by the strong exchange interaction at the interfaces. In a small applied magnetic field, the interlayer exchange interaction dominates over by the Zeeman energy. The antiparallel ordering of the magnetic moments of the Co and DyCo₂ layers was distorted by the magnetic field; as a result, the angle between the magnetization vectors was maximum at the Co/DyCo₂ interfaces only.

Keywords: metal magnetic superlattices, rare-earth metals, the polarizability distribution profile perpendicular magnetic anisotropy, polarized neutron reflectometry.

УДК 004.62

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ОТЛАДКИ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ СБОРА И ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ НЕЙТРОННОГО ДЕТЕКТОРА НА ОСНОВЕ ДВУХ КОЛЬЦЕВЫХ БУФЕРОВ

© 2023 г. М. А. Голубев^a, *, А. О. Поллошкин^a, В. А. Соловей^a

^aНИИЦ “Курчатовский институт” – ПИЯФ, Гатчина, 188300 Россия

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

Поступила в редакцию 22.08.2022 г.

После доработки 28.10.2022 г.

Принята к публикации 28.10.2022 г.

Рассмотрены вопросы отладки программного обеспечения устройства сбора и предварительной обработки данных с сетевым интерфейсом для двумерного позиционно-чувствительного детектора тепловых нейтронов на основе линий задержки. Оригинальное программное обеспечение использует способ передачи данных через два кольцевых буфера. Предложены изменения в коде программного обеспечения для проверки возможности переполнения кольцевых буферов. Показано, что при частоте входных импульсов до 1 МГц потери данных в кольцевых буферах нет. Соответствующее мертвое время регистрации составляет порядка 1 мкс.

Ключевые слова: детектор нейтронов, линия задержки, программируемая логическая интегральная схема, кольцевой буфер, веб-интерфейс, локальная сеть, обработка данных, программное обеспечение, электроника, передача данных.

DOI: 10.31857/S1028096023040076, EDN: KBUZBR

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] было опубликовано описание оригинального устройства для сбора и предварительной обработки данных с сетевым интерфейсом, которое впоследствии должно стать частью двумерных детекторов нейтронов на основе линий задержки. Линии задержки позволяют уменьшить число каналов обработки сигналов двумерного детектора с сотен до пяти, разнося импульсы с соответствующих участков детектора по времени [2], а далее задачу восстановления картинки решает такое устройство. В [1] речь идет о многопроводных пропорциональных камерах, однако устройство можно использовать и для иных видов двумерных детекторов с линиями задержки, предварительно преобразовав сигналы к логическому виду соответствующим образом. Новшеством среди подобных устройств стало создание пользовательского веб-интерфейса для визуализации и получения данных на основе сетевого протокола HTTP и передача данных по локальной сети через разъем Ethernet. Аналогичные устройства для передачи данных на пользовательский компьютер использовали шину VME [3], PCI [4–7] или разъем USB [8, 9].

Способ передачи данных через два кольцевых буфера является наиболее простым решением для использованного в устройстве одноплатного

компьютера с программируемой логической интегральной схемой (ПЛИС). Благодаря уже существующей и интегрированной в среду разработки ПЛИС шине Avalon между ПЛИС и процессором одноплатного компьютера разбить кольцевую память на два буфера – в ПЛИС и в оперативной памяти – оказалось легче, чем делить доступ напрямую к оперативной памяти из ПЛИС с операционной системой одноплатного компьютера.

Кольцевой буфер представляет из себя массив переменных (или соответствующую кольцевую структуру данных), для которого запись и чтение происходят по кругу: по завершении – сначала. Кольцевые буферы используют при регистрации и обработке сигналов в режиме реального времени. В цифровой обработке сигналов их применяют для создания фильтров с конечной импульсной характеристикой [10, 11]. Процесс-производитель, осуществляющий запись в кольцевой буфер, и процесс-потребитель, осуществляющий последующее чтение из кольцевого буфера, могут работать либо в режиме перезаписи, когда непрочитанные данные будут заново перезаписаны в случае переполнения, либо процесс-производитель должен блокироваться по заполнении кольцевого буфера, чтобы не произошло потери уже полученных данных [12]. В случае кольцевой структуры данных с указателями страниц памяти

возможно заменять уже заполненные страницы памяти кольцевого буфера пустыми с помощью соответствующих манипуляций с указателями [12]. Однако такая подмена в работе не применима из-за разной арифметики указателей адресного пространства шины Avalon и постраничной передачи данных по сети, что, возможно, будет исправлено в будущих совместимых версиях прошивки и программы.

Целью работы была проверка надежности передачи данных и работоспособности в целом при максимальных нагрузках. Программное обеспечение включает в себя прошивку, многопоточную программу и веб-клиент для работы по локальной сети в отличие от подобных решений [8], содержащих только прошивку и клиент.

ОСОБЕННОСТИ УСТРОЙСТВА

Устройство представляет собой плату собственного производства с преобразователем время—код (time-digital converter) фирмы Asam, соединенную с одноплатным компьютером с ПЛИС от Intel Altera. Эти компоненты на момент создания устройства имели наименьшую стоимость и подходящее качество. Для сигналов двумерного детектора нейтронов — сигнала “старт”, соответствующего моменту регистрации частицы, и четырех сигналов “стоп” от двух линий задержки для координат X и Y — есть пять логических входов. Через конфигурационные регистры разработанной прошивки ПЛИС задается окно времени после сигнала “старт”, соответствующее максимальной из двух линий задержки, в течение которого успевают прийти все сигналы “стоп”. Окно времени, сложенное с некоторой константой, определяемой временем сброса микросхемы-преобразователя время—код, равно мертвому времени регистрации частицы. Так максимальная

длина линии задержки для мертвого времени 1 мкс равна 60 нс, однако в разрабатываемых сейчас детекторах на основе многопроводных пропорциональных камер линии задержки будут по 500 нс, что соответствует мертвому времени 1.4 мкс.

По шине данных микросхемы-преобразователя время—код прошивка ПЛИС собирает 16-битные значения задержек, т.е. по 64 бита на событие, и записывает их в кольцевой буфер внутри ПЛИС на 282 события. Размер буфера ограничен размерами ПЛИС. Этот кольцевой буфер и текущее положение указателя доступно в адресном пространстве памяти операционной системы GNU/Linux одноплатного компьютера по шине данных Avalon. Программа, написанная на языке программирования C, использует отдельный поток исполнения, чтобы извлекать данные из этого кольцевого буфера и записывать их в кольцевой буфер в оперативной памяти размером 64 Мб (8388606 событий). В основном потоке исполнения программы работает простой HTTP-сервер, который управляет программой и прошивкой и передает данные из оперативной памяти клиенту, обрабатывая его запросы.

ИСПЫТАНИЯ

К входу “старт” устройства был подключен генератор с частотой следования импульсов 1 МГц. Была задана длина линий задержки 300 нс. В инструментах разработчика браузера можно видеть, что веб-клиент, запрашивая каждую секунду данные, получает примерно по 4 Мб данных (рис. 1). Это соответствует частоте регистрируемых импульсов 500 кГц. Каждый второй приходящий импульс не регистрируется, потому что приходится на мертвое время, которое больше 1 мкс. Если время линии задержки сократить до 60 нс, то получим, как и предполагалось, примерно по

Name	Status	Type	Initiator	Size	Time
☐ t	200	xhr	(index):5139	158 B	172 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	4.0 MB	348 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	4.0 MB	345 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	4.0 MB	345 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	4.0 MB	343 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	4.0 MB	345 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	4.0 MB	346 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	4.0 MB	346 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	4.0 MB	347 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	4.0 MB	364 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	4.0 MB	349 ms
☐ p	200	xhr	(index):5044	158 B	289 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	3.0 MB	275 ms

Рис. 1. Изображение инструмента разработчика веб-браузера, демонстрирующего скорость передачи данных программой клиенту раз в секунду при частоте регистрации событий 500 кГц: t — запуск измерений; d — запрос данных; p — остановка измерения.

☐ x?m = 855789605	200	xhr	(index):5199	158 B	8 ms
☐ t	200	xhr	(index):5139	158 B	174 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	8.1 MB	691 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	8.0 MB	682 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	8.0 MB	696 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	8.0 MB	687 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	8.0 MB	684 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	8.0 MB	695 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	8.0 MB	716 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	8.0 MB	699 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	8.0 MB	703 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	8.0 MB	699 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	8.0 MB	715 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	8.0 MB	699 ms
☐ p	200	xhr	(index):5044	158 B	858 ms
☐ d	200	xhr	(index):4983	5.3 MB	475 ms

Рис. 2. Изображение инструмента разработчика веб-браузера, демонстрирующего скорость передачи данных программой клиенту раз в секунду при частоте регистрации событий 1 МГц: t — запуск измерений; d — запрос данных; p — остановка измерения.

8 Мб данных в секунду (рис. 2). Очевидно, что ежесекундные запросы в худшем случае в восемь раз меньше размера кольцевого буфера в оперативной памяти, а время такого запроса не превышает секунды, поэтому результаты испытаний кольцевого буфера в оперативной памяти не представляют интереса, и их приводить не будем.

Интерес представляет кольцевой буфер в ПЛИС, поскольку чтение данных из него создает нагрузку, с которой, предположительно, процессор встраиваемого компьютера может не справиться, что приведет к запаздыванию и потере данных. Указатель последнего записанного события, достигая конца буфера, возвращается в начало. Происходит перезапись и потеря предыдущих значений, если они не были прочитаны программой. Программа прочитывает данные из этого буфера по следующему алгоритму: 1) текущее значение указателя прочитывается и записывается в перемен-

ную “указатель”; 2) если “указатель” меньше “старого указателя” (по умолчанию указывающего на начало буфера), то значения между “старым указателем” и концом буфера прочитываются и записываются в кольцевой буфер в оперативной памяти, а “старому указателю” присваивается адрес начала памяти; 3) если “указатель” больше “старого указателя” (на предыдущем шаге “старый указатель” мог быть изменен), то значения между “старым указателем” и “указателем” прочитываются и записываются в кольцевой буфер в оперативной памяти, а “старому указателю” присваивается значение “указателя”; 4) ожидаем 10 мкс, чтобы разгрузить процессор, и повторяем сначала. Для того чтобы проверить отсутствие потери данных, на втором шаге перед изменением “старого указателя” перезапишем в кольцевой буфер в оперативной памяти вместо каждого записанного 64-битного события 32-битные значения “указателя” и “старого указателя”. Одного этого

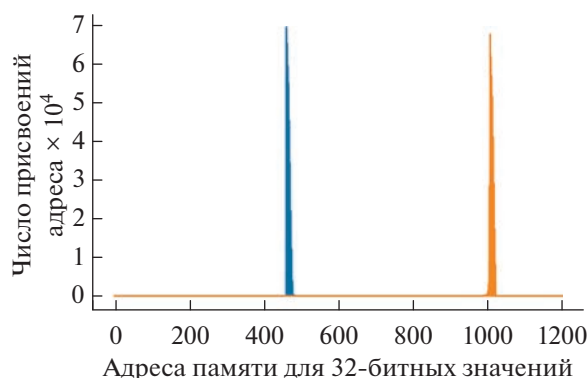


Рис. 3. Статистика адресов, присвоенных двум указателям потока, копирующего данные при переходе с конца в начало буфера ПЛИС. Частота регистрации событий 500 кГц.

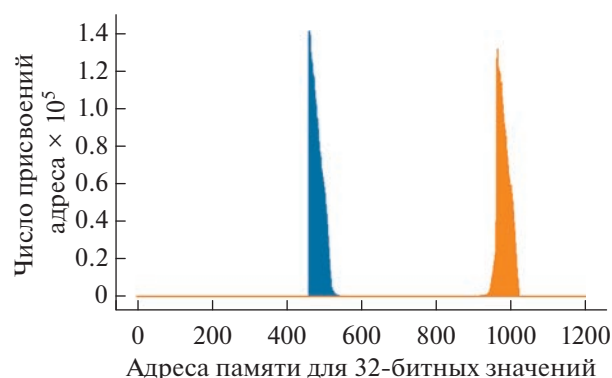


Рис. 4. Статистика адресов, присвоенных двум указателям потока, копирующего данные при переходе с конца в начало буфера ПЛИС. Частота регистрации событий 1 МГц.

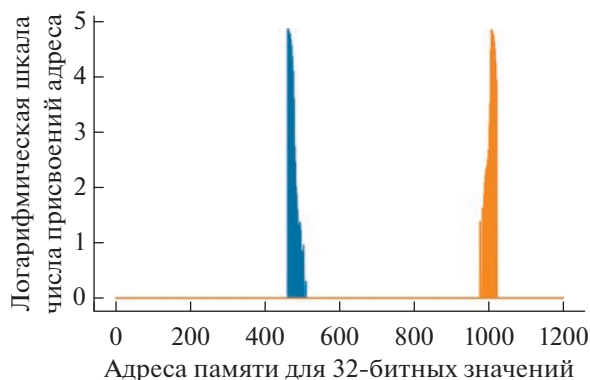


Рис. 5. Статистика адресов, присвоенных двум указателям потока, копирующего данные при переходе с конца в начало буфера ПЛИС (логарифмическая шкала). Частота регистрации событий 500 кГц.

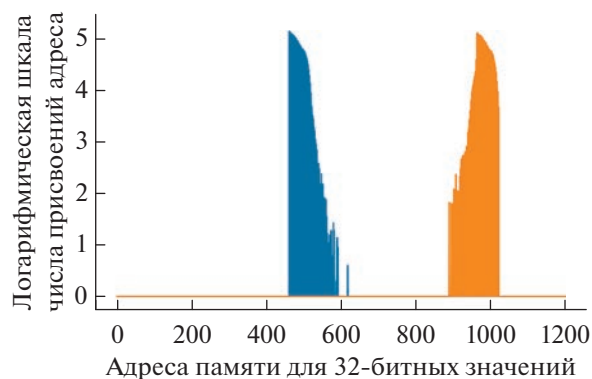


Рис. 6. Статистика адресов, присвоенных двум указателям потока, копирующего данные при переходе с конца в начало буфера ПЛИС (логарифмическая шкала). Частота регистрации событий 1 МГц.

изменения в две строчки кода достаточно для проверки, поскольку весь код по отображению и скачиванию данных уже реализован. В результате в веб-клиенте отобразится статистика присвоения значений указателей на адреса кольцевой памяти ПЛИС, которые принимают значения от 462 до 1024 (мы не указываем базовый адрес, который, если вдаваться в подробности, в программе может быть непостоянным, и под указателями подразуме-

ваем смещение относительно базового адреса). Эти данные отобразятся на первом и третьем графиках в веб-клиенте, поскольку старшие 16 бит из 32 не заняты. Их можно скачать в виде CSV-файла и анализировать отдельно (рис. 3, 4). Воспользовавшись логарифмической шкалой как при анализе данных, так и в веб-клиенте, можно увидеть, что даже редкие присвоения не удаляются от краев буфера к середине на этом шаге (рис. 5–7), что было бы необ-

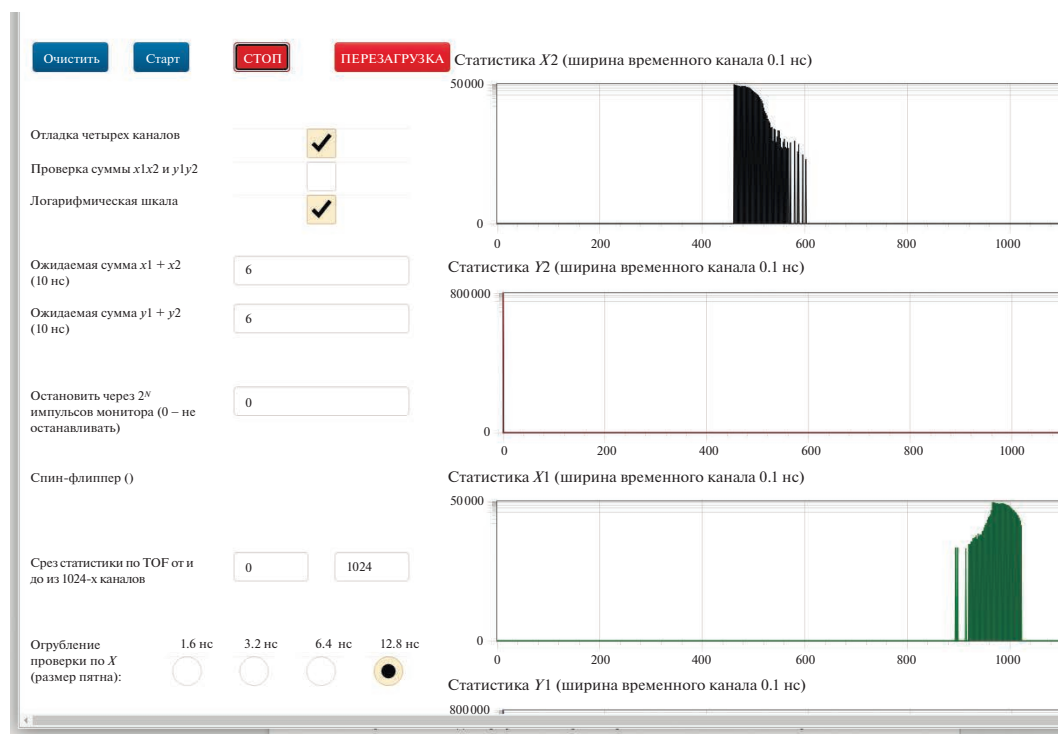


Рис. 7. Изображение пользовательского веб-интерфейса, демонстрирующего статистику адресов, присвоенных двум указателям потока, копирующего данные при переходе с конца в начало буфера ПЛИС с логарифмической шкалой с неизменными графиками задержек сигналов (вместо названия оси абсцисс следует подразумевать адрес памяти для 32-битного целого типа). Отсутствие переполнения. Частота регистрации событий 1 МГц.

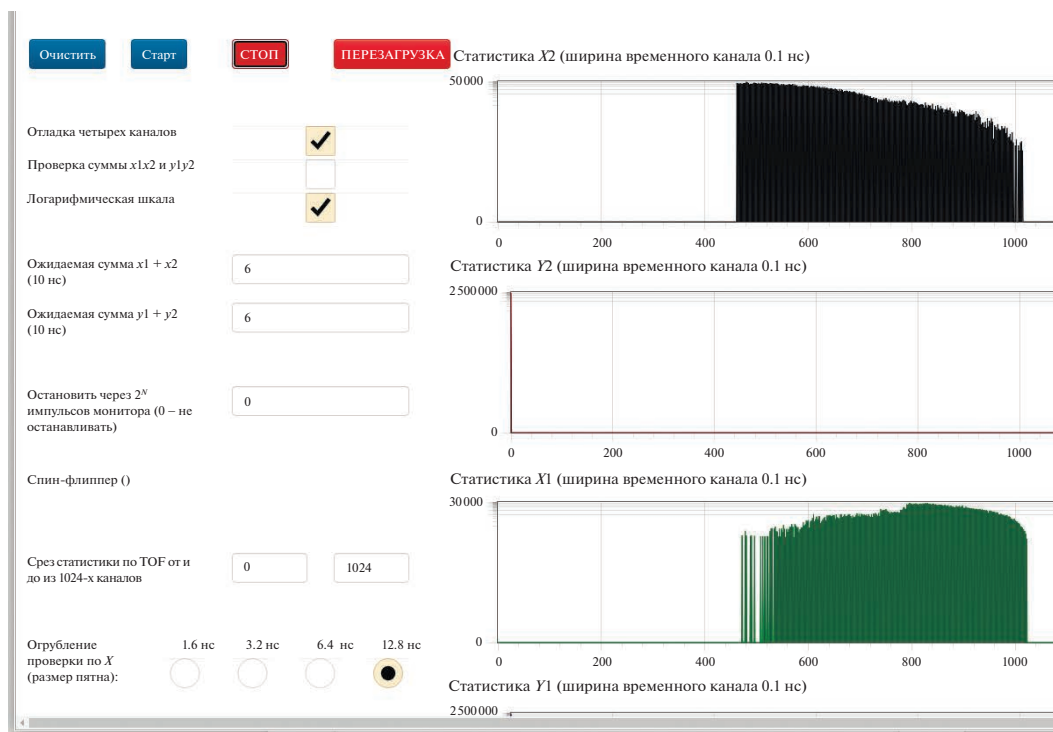


Рис. 8. Изображение пользовательского веб-интерфейса, демонстрирующего статистику адресов, присвоенных двум указателям потока, копирующего данные при переходе с конца в начало буфера ПЛИС с логарифмической шкалой с неизменными графиками задержек сигналов (вместо названия оси абсцисс следует подразумевать адрес памяти для 32-битного целого типа). Наличие переполнения. Частота регистрации событий 1 МГц.

ходимым признаком переполнения кольцевого буфера. В случае переполнения и потери данных (эту ситуацию можно инициировать, понизив приоритет программы в операционной системе), эти две гистограммы на каждом графике по мере набора статистики сблизятся и пересекутся (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решение на основе двух кольцевых буферов может показаться слишком сложным, однако это наиболее очевидное решение для этого одноплатного компьютера, не требующее использования низкоуровневых интерфейсов и подразумевающее работу с локальной сетью. Значительно более сложным и эффективным решением в данном случае могла быть модификация ядра операционной системы GNU/Linux и реализация одного кольцевого буфера в оперативной памяти, записываемого напрямую из ПЛИС. Однако программные интерфейсы ядра операционной системы GNU/Linux устаревают быстрее, чем стандарты POSIX, с использованием которого написана программа, а диапазон адресов памяти для обращения по шине Avalon уже зафиксирован в документации одноплатного компьютера. Кроме того, не следует преждевременно разрабатывать более сложное программное обеспечение, чем про-

шивка ПЛИС и принципиальная схема устройства. Возможны улучшения как программного обеспечения, так и устройства в будущем.

Поток исполнения программы, осуществляющий копирование значений из кольцевого буфера ПЛИС в кольцевой буфер в оперативной памяти, работает с достаточной скоростью, чтобы не происходило переполнения кольцевого буфера ПЛИС. Во втором кольцевом буфере переполнение тоже не происходит, и оно менее вероятно. Представленные данные наглядно демонстрируют работоспособность такой архитектуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубев М.А., Савельева Т.В., Гапон О.Н., Колхидашвили М.Р., Полюшкин А.О., Соловей В.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 11. С. 1.
2. Charpak G., Bouclier R., Bressani T., Favier J., Zupančič Č. // Nucl. Instrum. Methods. 1968. V. 65. P. 217.
[https://doi.org/10.1016/0029-554X\(68\)90568-5](https://doi.org/10.1016/0029-554X(68)90568-5)
3. Kano H., Fukunaga C., Ikeno M., Sasaki O., Sato K., Matsuura S. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2001. V. 48. Iss. 3. P. 509.
<https://doi.org/10.1109/23.940108>
4. Соловей В.А., Савельева Т.В., Колхидашвили М.Р., Гапон О.Н. // Приборы и техника эксперимента.

2019. T. 5. C. 145.
<https://doi.org/10.1134/S0032816219050112>
5. *Levchanovsky F.V., Litvinenko E.I., Nikiforov A.S., Gebauer B., Schulz Ch., Wilpert Th.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2006. V. 569. Iss. 3. P. 900.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2006.09.091>
 6. *Toledo J., Beltrán D., Bordas J., Ramos-Lerate I., Martínez J.C., Fernández F.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2004. V. 51. Iss. 4. P. 1488.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2004.832617>
 7. *López-Robles J.M., Alfaro R., Belmont-Moreno E., Grabski V., Martínez-Dávalos A., Menchaca-Rocha A.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2005. V. 52. Iss. 6. P. 2841.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2005.862789>
 8. *Hanu A.R., Prestwich W.V., Byun S.H.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2015. V. 780. P. 33.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2015.01.053>
 9. *Parsakordasiabi M., Vornicu I., Rodríguez-Vázquez Á., Carmona-Galán R.* // Sensors. 2021. V. 21. P. 308.
<https://doi.org/10.3390/s21010308>
 10. *Zhang F., Sun G.* // 2012 Int. Conf. on Control Engineering and Communication Technology. Washington, December 7–9, 2012. P. 974.
<https://doi.org/10.1109/ICCECT.2012.102>
 11. The Scientist and Engineer's Guide to Digital Signal Processing. 2011. <http://www.dspguide.com/pdfbook.htm>.
 12. Lockless Ring Buffer Design. 2009. <https://docs.kernel.org/trace/ring-buffer-design.html>.

Debugging Software for Data Acquisition and Processing for a Neutron Detector with an Architecture of Two Circular-Buffers

M. A. Golubev^{1,*}, A. O. Polyushkin¹, V. A. Solovei¹

¹*NRC "Kurchatov Institute" – PNPI, Gatchina, 188300 Russia*

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

A technique for debugging the software of a data acquisition and processing device with a network interface for a 2D position-sensitive thermal neutron detector with a delay line readout is described. The original software transfers data through two ring buffers. Changes are proposed in the software code to check the possibility of ring buffer overflow. It is shown that there is no data loss in the ring buffers at input pulse frequencies up to 1 MHz. The corresponding registration dead time is on the order of 1 μ s.

Keywords: neutron detector, delay line readout, field-programmable gate array, circular buffer, web interface, local area network, data processing, software, hardware, data transfer.

УДК 53.08

НАНОРАЗМЕРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

© 2023 г. М. Ердаулетов^{a, b, c}, М. В. Авдеев^{a, d, *}, А. А. Томчук^a,
Ф. С. Напольский^d, Д. М. Джансейтов^{b, c}, В. А. Кривченко^d

^aЛаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка,
Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Московская область, 141980 Россия

^bИнститут ядерной физики, Министерство энергетики Республики Казахстан,
Алматы, 050032 Казахстан

^cЕвразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,
Астана, 010000 Казахстан

^dГосударственный университет “Дубна”,
Дубна, Московская область, 141980 Россия

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

Поступила в редакцию 28.08.2022 г.

После доработки 25.10.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

Продолжена адаптация методов рассеяния нейтронов для исследований микроструктуры электродных материалов литий-ионных аккумуляторов с целью улучшения их удельного энергонакопления. С помощью малоуглового рассеяния тепловых нейтронов исследовано влияние проводящих углеродных добавок (графена и оксида графена) на пористую структуру электродов с разными основами, включая LiFePO_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и LiNiMnCoO_2 . Для разделения рассеяния на закрытых и открытых порах электроды смачивали типичным жидким электролитом с дейтерированной жидкой основой (диметилкарбонатом), что приводило к компенсации рассеяния на открытых порах. Установлено, что электропроводящие углеродные добавки в разной степени изменяют пористость электрода и влияют на смачиваемость материалов как за счет различной степени внедрения в поры исходного материала, так и за счет воздействия на исходную матрицу. Также обнаружено универсальное влияние на рассеяние полимерного связующего (поливинилиденфторида).

Ключевые слова: малоугловое рассеяние нейтронов, катодные материалы, пористость, литий-ионные накопители энергии.

DOI: 10.31857/S1028096023040052, **EDN:** JYHLTO

ВВЕДЕНИЕ

Ограничения в использовании ископаемых источников энергии и тенденции перехода на более экологичные источники обуславливают снижение доли потребления углеводородной энергии, в особенности в области транспортных средств. Внедрению источников новых типов препятствуют недостатки их емкостных и мощностных характеристик. Преодолеть эти недостатки можно с помощью перезаряжаемых химических источников тока. Наряду с использованием в транспорте химические источники тока имеют большие перспективы в сфере “зеленой” энергетики, где необходимо выравнивание нагрузки в электрических сетях, частоты, а также в моменты потери выработки энергии на ветровых или приливных

электростанциях. В связи с этим актуальной задачей является поиск и разработка эффективных перезаряжаемых химических источников тока [1–5].

Среди химических источников тока наиболее активно используют литий-ионные аккумуляторы. Увеличение их удельной энергии/мощности в последние годы достигают главным образом за счет оптимизации покрытий электродов, в частности, модификации структуры распространенных электродных материалов. В настоящей работе представлены результаты систематических исследований микроструктуры электродных покрытий при добавлении в них проводящих углеродных добавок. Информация о микроструктуре получена с помощью малоуглового рассеяния тепловых ней-

тронов. Благодаря высокой проникающей способности нейтронного излучения этот метод позволяет изучать промышленные системы в рамках неразрушающего контроля. В [6] методом малоуглового рассеяния нейтронов исследовано влияние проводящих углеродных добавок (сажи, графена, углеродных нанотрубок) на пористую структуру положительных электродов на основе феррофосфата лития LiFePO_4 . Для разделения рассеяния на закрытых и открытых порах использовано смачивание электрода в дейтерированном электролите, которое позволяет компенсировать рассеяние на открытых порах. Обнаружено, что используемые добавки в разной степени меняют пористость электродов и влияют на смачиваемость материала как за счет разной эффективности встраивания в поры исходного материала, так и за счет воздействия на матрицу феррофосфата лития.

В настоящей работе аналогичным образом исследована микроструктура катодных и анодных покрытий на основе LiFePO_4 (LFP), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), LiNiMnCoO_2 (NMC) при добавлении в них углеродных компонентов на основе графена (графена, оксида графена).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Сухие компоненты электродных паст — коммерческие порошки LFP, LTO, NMC, проводящие добавки и коммерческий полимерный связующий компонент Solef 5130 на основе поливинилиденфторида (ПВДФ). Сухие компоненты добавляли в N-метилпирролидон. Далее раствор интенсивно перемешивали в течение 6 ч при температуре 60°C. Доля сухих веществ в растворе составляла 60–80 мг/мл. После этого суспензию с помощью ракеля наносили на алюминиевую фольгу (толщина 20 мкм) и сушили при температуре 60°C. В качестве проводящих добавок использовали коммерческий графен (Gr) и оксид графена ECGO10V [7]. Массовые доли компонентов в исследуемых образцах составляли: LFP — 94%, ECGO10V — 1%, Solef5130 — 5%; LFP — 94%, Gr — 1%, Solef5130 — 5%; LTO — 94%, ECGO10V — 1%, Solef5130 — 5%; LTO — 94%, Gr — 1%, Solef5130 — 5%; NMC — 94%, ECGO10V — 1%, Solef5130 — 5%; NMC — 94%, Gr — 1%, Solef5130 — 5%.

В качестве образца сравнения использовали покрытия без проводящих добавок: LFP — 95%, Solef5130 — 5%; LTO — 95%, Solef5130 — 5%; NMC — 95%, Solef5130 — 5%. Толщина электродных слоев в виде пасты варьировалась от 200 до 800 мкм. Соответственно, после сушки толщина электродов варьировалась от 60 до 90 мкм.

Образцы смачивали 1 М раствором перхлората лития (LiClO_4 , Sigma Aldrich) в дейтерированном диметилкарбонате d_6 -DMC (EQ Laborato-

ries GmbH, Германия). Данный раствор был выбран как близкий по составу к электролиту, используемому в лабораторных аккумуляторах.

Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов проводили на времяпролетной малоугловой установке ЮМО импульсного реактора ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ (Дубна, Россия) [8]. Интенсивность рассеяния (дифференциальное сечение рассеяния, приведенное к единичному объему образца), усредненную по радиальному углу ϕ на детекторе большой площади (размер 90 см, разрешение 1 см), измеряли как функцию модуля вектора рассеяния $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$, где θ — угол рассеяния, λ — длина волны нейтронов в диапазоне 0.07–0.4 нм. Для получения кривых рассеяния в диапазоне $q = 0.08$ – 4.0 нм^{-1} использовали два детектора, расположенных за образцом на расстояниях 4.5 и 13 м соответственно. Для калибровки интенсивности на абсолютные единицы применяли ванадиевый стандарт. Для увеличения сигнала электродные образцы на подложке (размер $1 \times 1 \text{ см}$) упаковывали в плотные стеки по пять электродов и помещали в плоские кварцевые кюветы. В случае смоченных электродов кюветы запаивали герметичным клеем и хранили до начала нейтронных экспериментов в атмосфере высоко-чистого аргона в герметично запаенных алюминиевых пакетах. Температуру образца (20°C) во время эксперимента поддерживали с помощью термостата с автоматическим контролем. Первичную обработку данных выполняли с помощью программы SAS [9]. Для получения кривых рассеяния непосредственно на электроде отдельно измеряли и вычитали при коррекции кривую рассеяния на тонкой алюминиевой подложке (стек из пяти подложек), помещенной в кварцевую кювету.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электродные материалы без добавок

На рис. 1 представлены экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов на электродных покрытиях без добавок в сухом и смоченном состояниях. Сглаженный вид кривых рассеяния соответствует наличию полидисперсных пор в образцах. Аналогично предыдущим исследованиям смачивание дейтерированным электролитом приводит к увеличению сигнала некогерентного фона при больших Q , связанного с вкладом в рассеяние проникшего в поры электролита. Также на рис. 1 представлены кривые рассеяния алюминиевой подложкой (измерено отдельно). Как и ожидалось, рассеяние на ней существенно меньше по сравнению с кривыми для электродных покрытий. В случае сухих материалов имеется небольшая разница в фоновых подложках. В случае смоченных материалов фоновые подложки неразличимы для трех видов материалов.

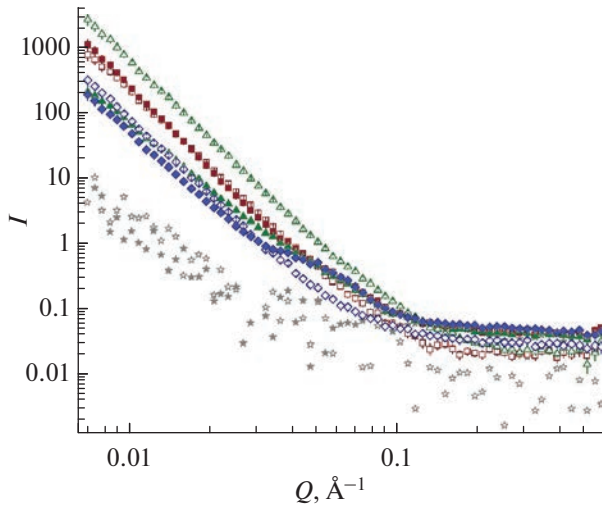


Рис. 1. Экспериментальные кривые рассеяния МУРН на электродных покрытиях LTO (квадраты), LFP (треугольники), NMC (ромбы) без добавок в сухом (пустые символы) и смоченном (закрашенные символы) состояниях. Показаны также кривые рассеяния для алюминиевой подложки (звездочки), на которую наносили электродные материалы, в тех же условиях.

При малых $Q < 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ (соответствующий диапазон в прямом пространстве $D > 125 \text{ \AA}$) кривые рассеяния для разных электродных материалов существенно различаются. В случае сухих материалов (рис. 2а) наблюдается существенная разница в абсолютных значениях интенсивности рассеяния при одинаковом степенном спаде с ростом Q , отвечающем закону Порода:

$$I \sim Q^{-4}. \quad (1)$$

Различие в абсолютных значениях отражает факт разных концентраций рассеивающих объектов в образцах, что коррелирует с фоновой подложкой при больших $Q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$. На вставке к рис. 1а показаны зависимости $IQ^4(Q)$, для которых отклонение от константы при больших Q определяется фоновой подложкой. Видно, что чем меньше концентрация рассеивающих объектов (пор), тем плотнее матрица и тем больше некогерентный фон. При смачивании (рис. 1б), как и в [1, 6], интенсивность понижается при малых Q . Хотя степенной характер зависимостей сохраняется, наблюдается существенное отклонение показателя от -4 в (1) в случае двухфазной гладкой границы. Отклонение от закона Порода может быть вызвано специфической организацией границы раздела [10], влиянием на структуру пор внешних условий [11] или неоднородностью фазового состава [12, 13]. Из сравнительного анализа следует, что наиболее сильные изменения имеют место в случае LFP. В случае NMC тоже можно видеть понижение, но менее значительное. Для LTO в диапазоне $Q < 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ ($D > 125 \text{ \AA}$) изменения наиболее

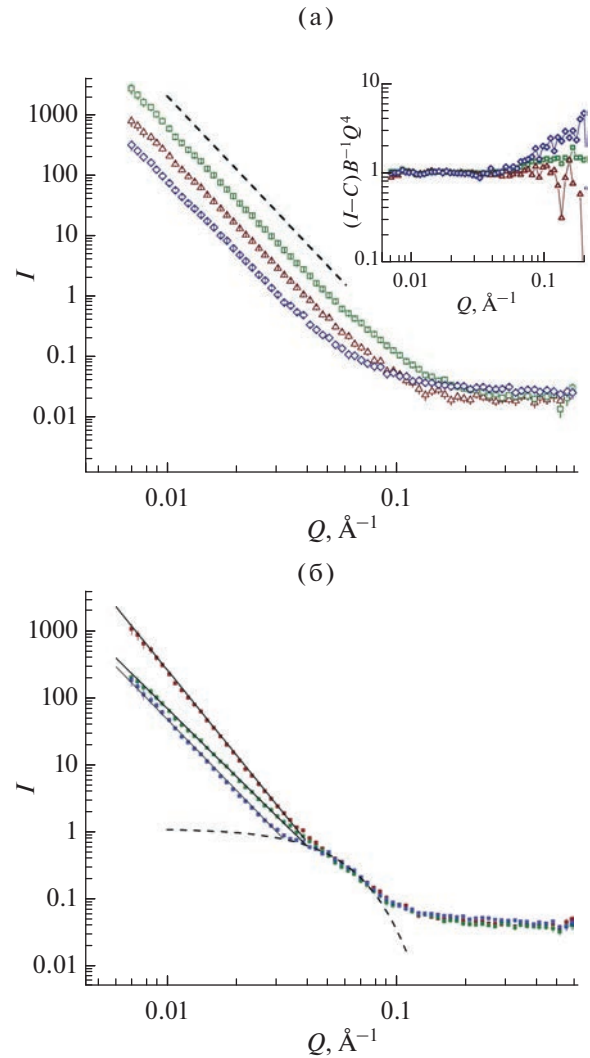


Рис. 2. Сравнение экспериментальных кривых рассеяния (точки) на электродных покрытиях LFP (квадраты), LTO (треугольники), NMC (ромбы) без добавок: а – сухие образцы, пунктирная линия демонстрирует закон Порода (1) в виде $I = BQ^{-4}$, на вставке – зависимости $(I-C)B^{-1}Q^4$ от Q , C – некогерентный фон при больших Q ; б – смоченные образцы, сплошные линии соответствуют степенным зависимостям $I \sim Q^{-3.37}$ (LFP), $I \sim Q^{-4.42}$ (LTO), $I \sim Q^{-3.52}$ (NMC), пунктирной линией выделен режим Гинье с соответствующим приближением (2), $R_g = 32.3 \text{ \AA}$.

слабые. Об отличии от режима Порода (1) можно судить по характерному степенному спаде интенсивности с ростом Q (рис. 2б). Для всех матриц выход на режим Гинье при самых малых Q не наблюдается ни в сухом, ни в смоченном состояниях. Таким образом, размер пор не фиксируется, т.е. он превышает чувствительность эксперимента (максимальный размер $900 \text{ \AA}$).

Специфическая особенность при смачивании – наблюдение на кривых рассеяния при средних Q (диапазон $0.05\text{--}0.1 \text{ \AA}^{-1}$) плеча, одинакового для

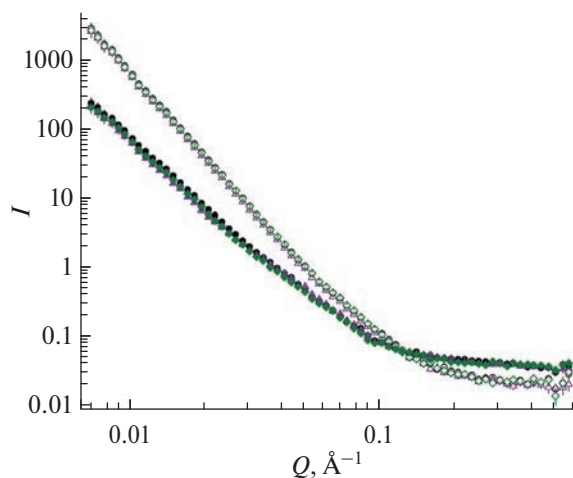


Рис. 3. Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов для сухого (пустые символы) и смоченного (закрашенные символы) электрода LFP без добавок (ромбы) и с добавками 1% графена (кружки) и оксида графена (треугольники).

всех трех электродных материалов. Приближение Гинье

$$I \sim \exp(-R_g^2 Q^2 / 3) \quad (2)$$

для данного плеча (рис. 2б) дает средний радиус инерции $R_g = 32 \text{ \AA}$. Учитывая тот факт, что одинаковым для трех систем является наличие связующего полимера Solef 5130 (5 мас. %), наличие плеча связали со структурированием полимера. Так как концентрации пор и степенное поведение кривых рассеяния различны, плечо проявляется на кривых рассеяния в разной степени. Ранее в экспериментах с LFP наличие данного плеча определяли по отклонению от степенной зависимости [1, 6]. Здесь сравнение трех материалов четко указывает, что это плечо имеет место. То, что оно проявляется по-разному в разных образцах, может быть следствием соотношения плотностей длин рассеяния: $\rho_{\text{Solef}} < \rho_{\text{LTO}} < \rho_{\text{LFP}} < \rho_{\text{NMC}} < \rho_{\text{D-el}}$. ПВДФ лучше всего контрастирует при смачивании, а в случае сухого LTO эффект наиболее слабый. Таким образом, факт совпадения кривых рассеяния для всех смоченных матриц в абсолютных единицах в диапазоне $0.05\text{--}0.1 \text{ \AA}^{-1}$ свидетельствует о преимущественном вкладе в рассеяние клубков/глобул ПВДФ с характерным радиусом инерции $\sim 30 \text{ \AA}$.

Учитывая факт заполнения электролитом только открытых пор, можно заключить, что, поскольку рассеяние на несмоченных образцах электродов всех типов соответствует рассеянию Порода, открытые поры занимают существенно большую объемную долю в образцах, и они имеют более гладкую поверхность по сравнению с закрытыми порами.

Электродные материалы с добавками

Добавление графена в качестве проводящей добавки в матрицу LFP исследовали ранее при сравнении со стандартной добавкой в виде сажи С45 [6]. В целом текущие измерения повторяют результаты предыдущих экспериментов, в которых образцы, модифицированные графеном, показали слабый эффект. Тем не менее образцы LFP с содержанием коммерческого графена 1% дают эффект (рис. 3), более близкий к эффекту от добавления сажи С45 [6] — улучшение смачивания пор без изменения исходной структуры катода. В то же время при добавлении 1% оксида графена ECGO10V интенсивность рассеяния слабо, но систематически понижается, что говорит об уменьшении контраста. Таким образом, можно сделать вывод о частичном заполнении субмикронных пор данной углеродной добавкой.

Модифицированный LTO проявляет наименьший эффект при малых Q при смачивании d -электролитом (рис. 4). Тем не менее наблюдаемый рост интенсивности рассеяния при больших Q подтверждает смачивание открытых пор. В случае сухой системы LTO добавки приводят к явлениям, аналогичным для системы LFP. Добавки двух видов обуславливают одинаковое поведение кривых рассеяния при малых и средних Q и понижение интенсивности при больших Q . Кривые рассеяния смоченных образцов практически неразличимы. Наибольший эффект наблюдается для коммерческого графена в сухом образце. В случае LFP и NMC такого изменения нет. Возможное объяснение — частичное замещение водородсодержащего ПВДФ в порах при синтезе электрода на основе LTO.

Наибольшие качественные изменения кривых рассеяния наблюдаются в катодах на основе NMC. В случае сухих образцов NMC (рис. 5а) добавление графена не меняет кривую рассеяния. В то же время добавление коммерческого графена систематически повышает сигнал, аналогично добавлению сажи С45 [6], т.е. имеет место лучшее проникновение электролита в материал без изменения структуры исходного материала. Заполнение открытых пор электролитом приводит (рис. 5б) к понижению сигнала при малых Q . Случаи исходной матрицы и материала с добавлением коммерческого графена очень близки, что указывает на равномерное встраивание графена в NMC при синтезе катодного покрытия, так как плотности длин рассеяния данных компонентов близки.

Самым сложным образом ведет себя система NMC + ECGO10V + Solef 5130, так как, несмотря на понижение сигнала при самых малых Q при смачивании, уже начиная с $Q \sim 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ ($D < 300 \text{ \AA}$) сигнал начинает превышать рассеяние сухим образцом. По-видимому, структурирование здесь происходит особенным образом, приводя к наи-

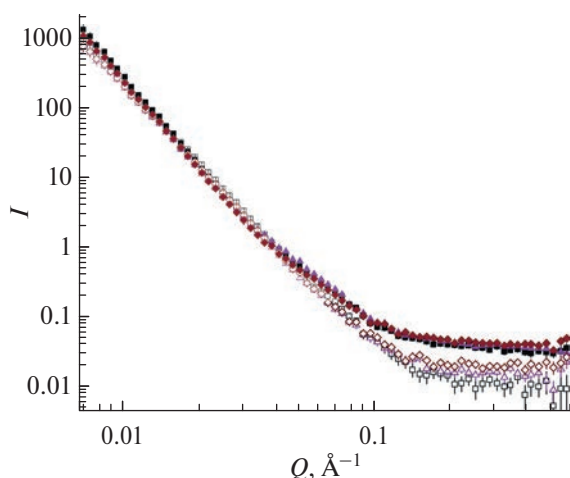


Рис. 4. Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов для сухого (пустые символы) и смоченного (закрашенные символы) электрода LTO без добавок (ромбы) и с добавками 1% графена (квадраты) и оксида графена (треугольники).

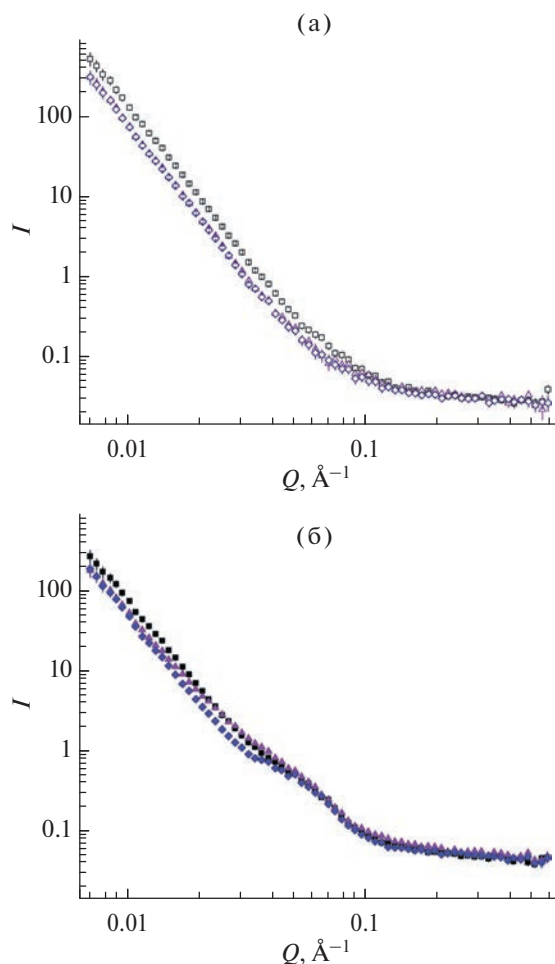


Рис. 5. Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов для электрода NMC без добавок (ромбы) и с добавками 1% графена (квадраты) и оксида графена (треугольники): а — сухой электрод; б — смоченный электрод.

более сильному эффекту рассеяния на ПВДФ. Последний дает существенно больший вклад и при меньших Q (больших размерах) по сравнению с другими исследуемыми системами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью малоуглового рассеяния нейтронов проведена оценка эффективности встраивания углеродных добавок на основе графена в электродные материалы различных типов (LFP, LTO, NMC) для литий-ионных аккумуляторов с жидкими электролитами. Получено, что в диапазоне размеров $100 < D < 1000 \text{ \AA}$ углеродные добавки заметным образом меняют пористость исходного электрода материала. Данные изменения коррелируют со смачиваемостью материала жидким электролитом. Применение вариации контраста (использование дейтерированной жидкой основы электролита) позволило качественно оценить эффективность встраивания углеродных добавок в электродное покрытие. Также обнаружено структурирование связующего полимера (ПВДФ): во всех электродных покрытиях наблюдаются клубки с характерным радиусом инерции $32 \text{ \AA}$. Наибольшие относительные изменения из-за добавок наблюдались в системе на основе NMC, что объясняется его меньшей, по сравнению с другими материалами, исходной пористостью. В этом случае наряду с изменением пористости из-за встраивания добавок существенный вклад в рассеяние дают клубки связующего полимера.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках программы сотрудничества ОИЯИ—Республика Казахстан. Авторы благодарят А.И. Иванькова и А.В. Томчука за помощь в проведении эксперимента и обработке экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Napolskiy F., Avdeev M., Yerdauletov M. et al. // Energy Technol. 2020. V. 8. P. 2000146.
2. Mei W., Chen H., Suna J., Wang Q. // Sustain. Energy Fuels. 2019. V. 3. P. 148.
3. Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G. // Mater. Today. 2015. V. 18. P. 252.
4. Liu X.-M., Huang Z.D., Oh S. et al. // Composites Sci. Tech. 2012. V. 72. P. 121.
5. Claye A., Fischer J., Huffman C. et al. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. P. 2845.
6. Авдеев М.В., Ердаулетов М.С., Иваньков О.И. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 7. С. 57.
7. Jiao X., Kirianova A.V., Xu X., et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2023., in press.

8. Kuklin A.I., Ivankov A.I., Soloviov D.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 994. P. 1.
9. Soloviev A.G., Solovjeva T.M., Ivankov O.I. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 848. P. 012020.
10. Tomchuk O.V., Volkov D.S., Bulavin L.A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 794.
11. Tomchuk O.V., Avdeev M.V., Aksenov V.L. et al. // Fuller. Nanotubes Carbon Nanostr. 2022. V. 30. № 1. P. 171.
12. Vizgalov V.A., Nestler T., Trusov L.A. et al. // CrystEngComm. 2018. V. 20. P. 1375.
13. Vizgalov V.A., Nestler T., Vyalikh A. et al. // CrystEngComm. 2019. V. 21. P. 3106.

Nanoscale Structure of Positive Electrodes for Lithium-Ion Batteries with Graphene-Based Additives according to Small-Angle Neutron Scattering

M. Yerdauletov^{1, 2, 3}, M. V. Avdeev^{1, 4, *}, A. A. Tomchuk¹, F. S. Napolskiy⁴,
D. M. Djanseitov^{2, 3}, V. A. Krivchenko⁴

¹Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow Region, 141980 Russia

²Institute of Nuclear Physics, Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, Almaty, 050032 Kazakhstan

³L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, 010000 Kazakhstan

⁴Dubna State University, Dubna, Moscow region, 141980 Russia

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

The adaptation of neutron scattering methods for studying the microstructure of electrode materials of lithium-ion batteries was continued in order to improve their characteristics with respect to specific energy. Using small-angle scattering of thermal neutrons, the effect of conductive carbon additives (graphene and graphene oxide) on the porous structure of electrodes made from LiFePO_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and LiNiMnCoO_2 was studied. To separate the scattering by closed and open pores, the electrodes were wetted with a typical liquid electrolyte with a deuterated liquid carrier (dimethyl carbonate), which led to the matching of scattering by open pores. It was established that the electrically conductive carbon additives changed the electrode porosity to varying degrees and affected the wettability of materials both due to different degrees of penetration into the pores of the source material and due to the effect on the initial matrix. A universal effect on the scattering of polymer binder (polyvinylidene fluoride) was also found.

Keywords: small-angle neutron scattering, cathode materials, porosity, lithium-ion energy storage devices.

УДК 539.1.074.8

ПРОТОТИП ДВУХКООРДИНАТНОГО ПОЗИЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ДЕТЕКТОРА НА ОСНОВЕ СЦИНТИЛЛЯТОРА ${}^6\text{LiF/ZnS(Ag)}$

© 2023 г. М. М. Подлесный^{a, b, *}, В. М. Милков^a, А. А. Богдзель^a,
В. И. Боднарчук^a, А. А. Хассан^{a, c}

^aОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

^bМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, 115184 Россия

^cНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”,
Москва, 115409 Россия

*e-mail: podlesny@phystech.edu

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 17.10.2022 г.

Принята к публикации 17.10.2022 г.

Представлен прототип двухкоординатного позиционно-чувствительного детектора на основе сцинтиллятора ${}^6\text{LiF/ZnS(Ag)}$ малой площади, изготовленного с использованием спектросмещающих оптических волокон квадратного сечения. Размер квадратной активной области детектирующей поверхности (96×96 см) соответствует 16 каналам регистрации по оси X и 16 каналам по оси Y . Описаны конструкция детектора и результаты его настройки, а также продемонстрирована его работоспособность при тестировании с квазиоднородной засветкой. Полученная эффективность регистрации нейтронов составила 8%.

Ключевые слова: регистрация тепловых нейтронов, позиционно-чувствительный детектор, спектросмещающие оптические волокна, эффективность регистрации.

DOI: 10.31857/S1028096023040167, **EDN:** JN1BPB

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в Лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований освоены технологии изготовления сцинтилляционных детекторов тепловых и холодных нейтронов на основе ${}^6\text{Li}$ в составе сцинтилляционного экрана (${}^6\text{LiF/ZnS(Ag)}$). По этой технологии были разработаны детектор АСТРА для фурье-стресс-дифрактометра ФСД [1, 2] и широкоапертурный детектор обратного рассеяния для фурье-дифрактометра высокого разрешения [3, 4] реактора ИБР-2 [5]. На сегодняшний день актуальной для нейтронных центров является задача создания сцинтилляционных позиционно-чувствительных детекторов (ПЧД) большой площади. Это обусловлено тем, что сцинтилляционные детекторы позволяют получить точную временную отметку и более просты в эксплуатации в сравнении с газовыми детекторами, использующими дорогой ${}^3\text{He}$. В настоящей работе представлен прототип сцинтилляционного ПЧД с малой рабочей площадью.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Описание детектора

В качестве детектирующей поверхности прототипа ПЧД выбрали сцинтилляционный ND-экран фирмы Applied Scintillation Technologies Ltd. [6] с рабочей площадью 96×96 мм² и толщиной 0.42 мм. Данный сцинтиллятор имеет эффективность конвертации нейтрона 32% (для длины волны 1.8 Å) и низкую чувствительность к гамма-квантам (10^{-6}). Для повышения эффективности детектора использовали четыре слоя сцинтиллятора с полной эффективностью конвертации до 78%.

Принципиальная схема детектирующей части прототипа представлена на рис. 1. Свет от сцинтилляционных экранов собирается с помощью спектросмещающих оптических волокон (фиберов) квадратного сечения размером 1 мм фирмы Viscon [7]. Одному каналу регистрации размером 6 мм соответствуют три фибера (всего 16 каналов по одной координате). Каналы разделены между собой отражателями из алюминиевой фольги толщиной 25 мкм, этой фольгой также обклеены

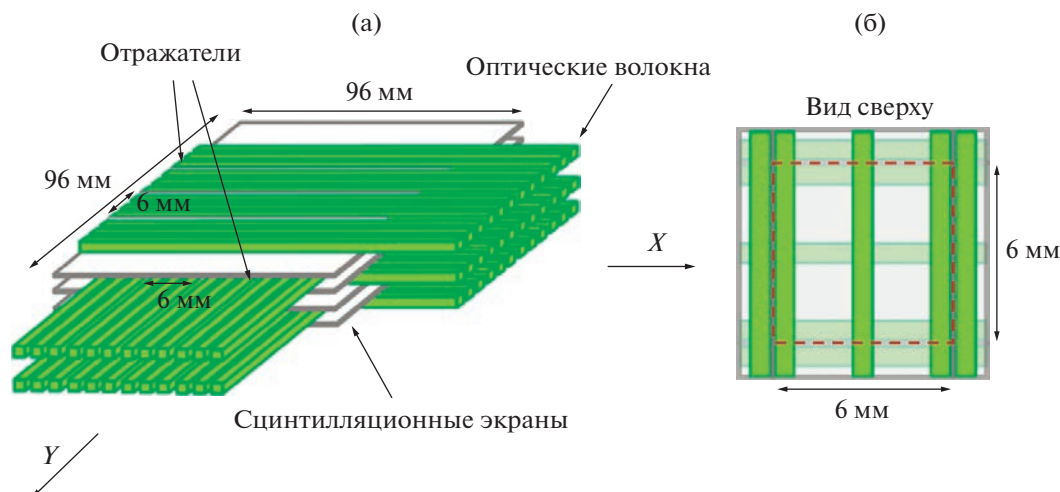


Рис. 1. Принципиальная схема детектирующей части прототипа: а — расположение оптических волокон относительно сцинтилляционных экранов; б — вид сверху, штриховой линией схематически показана одна детектирующая ячейка, границы которой соответствуют отражателям.

торцы оптических волокон. Пространство между сцинтилляторами и волокнами целиком заполнено оптическим клеем Stycast 1266 [8]. Между сцинтилляторами расположен слой оптических волокон, соответствующий каналам по одной координате (X или Y). Слои, соответствующие разным координатам, чередуются: из пяти слоев оптических волокон три соответствуют одной координате, два — другой. Волокна разных слоев, соответствующие одному каналу, объединяются с помощью специальной матрицы и подаются на два шестнадцатиканальных фотоумножителя Н8711-100 фирмы Hamamatsu [9]. Детектор помещен в светоизолирующий алюминиевый корпус. Фотография прототипа ПЧД в сборе представлена на рис. 2.

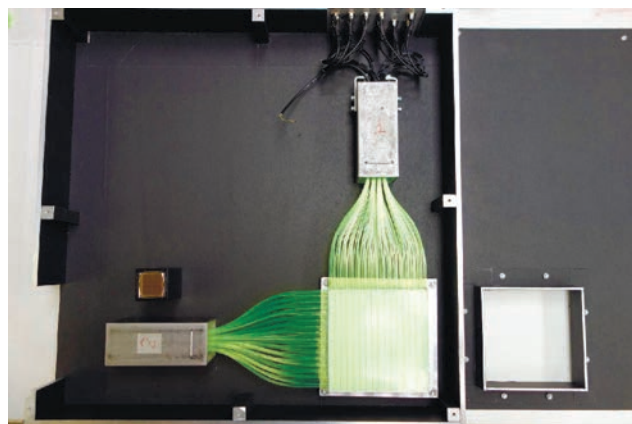


Рис. 2. Фотография прототипа ПЧД в сборе. Корпус разобран.

Экспериментальная установка

Прототип был протестирован с помощью специализированного стенда. В качестве источника нейтронов использовали компактный изотопный источник на основе ^{252}Cf с интенсивностью 1.02×10^7 н/с (паспортные данные на 19.05.2011). Источник помещали в специальный бокс, заполненный замедлителем на основе полиэтилена. В боксе был сделан вырез, напротив которого располагали чувствительную область детектора.

На фотоумножители подавали рабочее напряжение —800 В. Сигналы с анодных каналов фотоумножителей подавали на два шестнадцатиканальных усилителя Philips Scientific Model 778 [10] с встроенными фильтрами интегрирования и постоянной времени 300 нс для сглаживания нейтронного сигнала. Сигналы с усилителей подавали на четыре восьмиканальных дигитайзера N6730 фирмы Саen (разрешение 14 бит, частота дискретизации 500 мегасэмплов в секунду) [11]. Данные с дигитайзеров поступали на персональный компьютер через оптоволокно и плату PCI Express.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 показана полученная двумерная гистограмма квазиоднородной засветки детектора на экспериментальном стенде. Время набора данных составило 3600 с. Наблюдаются артефакты в виде низкого счета первого канала по оси X (обусловлено повреждением оптических волокон канала в ходе сборки детектора) и завышенного счета пяти каналов, которые могут быть скорректированы подбором соответствующих коэффициентов усиления.

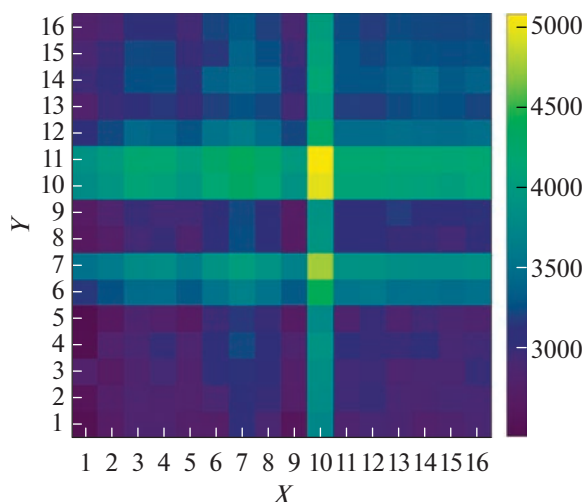


Рис. 3. Пример двумерной гистограммы квазиоднородной засветки детектора на экспериментальном стенде. Ширина канала по каждой из осей 6 мм.

Суммарная интенсивность регистрации детектора на единицу площади составила $2.1 \text{ н/см}^2/\text{с}$. Эталонное измерение с помощью гелиевого счетчика в той же геометрии эксперимента дало величину $\sim 30 \text{ н/см}^2/\text{с}$. Таким образом, эффективность регистрации нейтронов детектора составила $\sim 8\%$ при теоретически рассчитанной эффективности конвертации нейтронов 78% . Существенное понижение данной характеристики обусловлено низкой прозрачностью сцинтиллятора относительно собственного излучения. Подобный результат был получен в [12], где эффективность регистрации нейтронов составила 6% .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создание сцинтилляционного детектора большой площади — сложная трудоемкая задача, требующая соответствующей аккуратности и ресурсоемкости. Используемая в данном детекторе технология расположения сцинтилляционных пластин и волокон показала достаточно низкую эффективность регистрации нейтронов. Для повышения эффективности регистрации необходимо улучшать эффективность светосбора. Для этого можно использовать сцинтилляционные экраны меньшей толщины, либо использовать альтернативные технологии расположения волокон и сцинтиллятора, например, расположение двух слоев оптических волокон между сцинтилляторами. Детектор такого типа описан в [13], эффективность регистрации нейтронов составила 100% .

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена 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).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бокучава Г.Д., Балагуров А.М., Сумин В.В., Панушкин И.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 11. С. 9.
2. Kuzmin E.S., Balagurov A.M., Bokuchava G.D., Zhuk V.V., Kudryashev V.A., Bulkin A.P., Trounov V.A. // J. Neutron Res. 2002. V. 10. № 1. P. 31. <https://doi.org/10.1080/10238160290027748>
3. Balagurov D.A., Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Bogdzdel A.A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2018. V. 436. P. 263. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.09.045>
4. Kruglov V.V., Balagurov A.M., Belova M.O., Bobrikov I.A., Bogdzdel A.A., Bodnarchuk V.I., Bulavina V.V., Daulbaev O., Drozdov V.A., Zhuravlev V.V., Kirilov A.S., Kulikov S.A., Kurilkin A.K., Milkov V.M., Murashkevich S.M., Podlesnyy M.M., Prikhodko V.I., Churakov A.V., Shvetsov V.V. // J. Neutron Res. 2021. V. 23. № 4. P. 243. <https://doi.org/10.3233/JNR-210001>
5. IBR-2 pulsed reactor. <http://flnph.jinr.ru/en/facilities/ibr-2>
6. Kuzmin E.S., Balagurov A.M., Bokuchava G.D., Zhuk V.V., Kudryashev V.A., Bulkin A.P., Trounov V.A. // J. Neutron Res. 2002. V. 10. № 1. P. 31. <https://doi.org/10.1080/10238160290027748>
7. Organic Scintillation Materials and Assemblies. <https://www.crystals.saint-gobain.com/radiation-detection-scintillators/fibers>
8. Henkel Loctite Stycast 1266 Epoxy. <https://www.ells-worth.com/products/by-manufacturer/henkel-loctite/encapsulants/epoxy>
9. Hamamatsu Multianode Photomultiplier Tube Assembly. <https://www.hamamatsu.com/jp/en/product/optical-sensors/pmt-assembly/metal-package-type/H8711-100.html>
10. Philips Scientific 16 Channel Variable Gain Amplifier. <https://hallweb.jlab.org/hchkswiki/images/PS778.pdf>
11. CAEN 8 Channel 14-bit 500 MS/s Digitizer. <https://www.caen.it/products/n6730/>
12. Sakai K., Hirota K., Adachi T., Ikeda K., Morishima T., Shimizu H.M., Furusaka M., Sato S., Kiyonagi Y., Sakamoto N., Sakuma T., Oku T., Suzuki J., Littrell K., Loong C.-K., Czjrr J.B., McKnight T.K. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2004. V. 529. № 1–3. P. 301. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.04.170>
13. Katagiri M., Nakamura T., Ebine M., Birumachi A., Sato S., Shooneveld E.M., Rhodes N.J. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2007. V. 573. № 1–2. P. 149. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2006.11.011>

Prototype of a Two-Coordinate Position-Sensitive Detector Based on a $^6\text{LiF}/\text{ZnS}(\text{Ag})$ Scintillator

M. M. Podlesnyy^{1, 2, *}, V. M. Milkov¹, A. A. Bogdzel¹, V. I. Bodnarchuk¹, A. A. Hassan^{1, 3}

¹*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia*

²*Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, 115184 Russia*

³*National Research Nuclear University (Moscow Engineering Physics Institute MEPhI), Moscow, 115409 Russia*

**e-mail: podlesny@phystech.edu*

A prototype of a two-coordinate position-sensitive detector based on a small-area $^6\text{LiF}/\text{ZnS}(\text{Ag})$ scintillator, fabricated using square-section spectrum-shifting optical fibers, is presented. The size of the square active area of the detecting surface (96×96 cm) corresponds to 16 channels along the X axis and 16 channels along the Y axis. The obtained neutron detection efficiency is 8%.

Keywords: registration of thermal neutrons, position-sensitive detector, wavelength-shifting optical fibers, detection efficiency.

УДК 538.915

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ПОЗИЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ДЕТЕКТОРОВ С ОРГАНИЧЕСКИМ СВЕТОВОДОМ

© 2023 г. Д. Н. Трунов^{а, б, *}, В. Н. Марин^{а, б}, Р. А. Садыков^б,
Е. В. Алтынбаев^а, Т. И. Глушкова^а

^аНИИ “Курчатовский институт” – ПИЯФ, Гатчина, 188300 Россия

^бИнститут ядерных исследований РАН, Москва, Троицк, 108840 Россия

*e-mail: dtrunov@inr.ru

Поступила в редакцию 12.08.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 27.10.2022 г.

Описан новый метод определения координаты в позиционно-чувствительных детекторах с органическим световодом и кремниевыми фотоумножителями. Этот метод отличается от использовавшихся ранее смещающих спектр волокон или матрицы из светочувствительных элементов. Он основан на поглощении фотонов в объеме световода и уменьшении количества фотонов. В зависимости от длины пробега меняется количество фотонов, падающих на поверхность кремниевого фотоумножителя. Проведено моделирование оптических параметров одномерного позиционно-чувствительного детектора и показано влияние покрытия световода на количество света. Также проведено моделирование двумерного позиционно-чувствительного детектора двух видов, определены оптические параметры и соотношения интенсивностей излучения различных концов световода. Описана методика получения карт соотношений интенсивностей и особенности их использования для определения координаты. Обозначены основные особенности изготовления детекторов данного типа и их влияние на разрешение итогового детектора.

Ключевые слова: нейтроны, детекторы, кремниевые фотоумножители, сцинтиллятор, гейгеровские лавинные фотодиоды, сцинтилляционный детектор, органический световод, спектросмещающие волокна, световод, позиционно-чувствительный детектор, моделирование, оптические параметры.

DOI: 10.31857/S1028096023040209, **EDN:** JIJXYR

ВВЕДЕНИЕ

В настоящий момент во всем мире ведется активная разработка детекторов нейтронов на основе различных сцинтилляторов [1]. Связано это в первую очередь с относительной дешевизной подобных детекторов и нарастающим дефицитом газа гелий-3 [2], на основе которого можно создавать самые высокоэффективные детекторы. Помимо создания одиночных детекторов нейтронов ведется разработка позиционно-чувствительных сцинтилляционных детекторов [3–5].

Первые позиционно-чувствительные детекторы на основе сцинтилляторов создавали для физики высоких энергий. Например, в 1988 г. был описан большой детектор установки CDF [6]. Принцип работы подобных детекторов основан на создании двух массивов смещающих спектр волокон (WLS-волокон, WLS – Wave-Length Shifting), расположенных перпендикулярно друг другу, между

которыми расположен чувствительный к нейтронам сцинтиллятор, например, ZnS(Ag):LiF. Для определения координаты необходимо независимое усиление и регистрация фотонов в каждом волокне. Разрешение подобных детекторов определяется в первую очередь размером WLS-волокон, которые на данный момент составляют от 0.2 и до 2 [7].

Для регистрации фотонов долгое время использовали фотоэлектронный умножитель, который характеризуется крайне низким уровнем шума и высоким коэффициентом усиления (10^7 и более) [8, 9]. В настоящий момент при создании детекторов подобных типов все активнее стали применять вместо фотоэлектронного умножителя кремниевый фотоумножитель [10], который на данный момент по рабочим параметрам приблизился к фотоэлектронным умножителям, но не имеет недостатков, присущих им (высокое напряжение питания и габариты) [9].

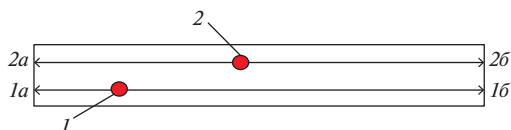


Рис. 1. Траектории фотонов при различном расположении сцинтилляционной вспышки: 1 — смещена от центра; 2 — расположена по центру; 1a, 2a и 1b, 2b — расстояния от вспышки до левого и правого кремниевых фотоумножителей соответственно.

Одна из особенностей кремниевых фотоумножителей — достаточно низкое максимальное напряжение питания (не более 40–70 В) и высокая квантовая эффективность (до 45%) [11]. Основной минус по сравнению с фотоэлектронным умножителем — это высокий тепловой шум (около 30 кГц/мм²) [11], который связан с тепловой генерацией электронов в активной области кремния и срабатыванием одиночных ячеек.

С появлением кремниевых фотоумножителей появился новый тип позиционно-чувствительных сцинтилляционных детекторов на их основе [12], который регистрирует фотоны, возникающие непосредственно на поверхности сцинтиллятора. Данные детекторы достаточно дороги, так как для их создания требуется большое количество кремниевых фотоумножителей с независимыми предусилителями, и имеют ограниченное разрешение, связанное с размерами самого фотоумножителя.

В настоящей работе стояла задача исследовать возможность создания позиционно-чувствительного детектора по иному принципу. За основу были взяты разработанные ранее [13, 14] сцинтилляционные детекторы на базе кремниевого фотоумножителя и органического световода. В детекторе вместо WLS-волокна используется прозрачный органический световод, с помощью которого напрямую невозможно определять координату события. В отличие от WLS-волокна, в котором основные потери фотонов связаны с первичным захватом фотонов сцинтиллятора, в данном методе, где передача фотонов происходит с помощью органического стекла, потери возникают в самом световоде. Предложенный метод определения основан как раз на затухании света в световоде.

Основная идея заключается в следующем: фотоны, испускаемые при конверсии нейтронов, проходят разное расстояние. Так как световод неидеальный, в нем затухает первоначальная вспышка, соответственно, при регистрации будет различная амплитуда, связанная с различным ко-

личеством фотонов. На рис. 1 показана схема метода. В точках 1a и 1b будут различные амплитуды из-за разной длины пробега фотонов в световоде, а в точках 2a и 2b будут близкие амплитуды, так как пробеги приблизительно равны. В работе проведено моделирование как однокоординатного, так и двухкоординатного детекторов, основанных на данном методе.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для оценки параметров пропускания света и количества фотонов, падающих на кремниевый фотоумножитель, было проведено моделирование с помощью программы TracePro [15]. Это программа оптического моделирования рассеяния, отражения и поглощения фотонов различными средами методом Монте-Карло [16]. В отличие от более универсального программного пакета GEANT4 [17] она не позволяет моделировать взаимодействие частиц с веществом, но дает возможность достаточно легко и быстро смоделировать оптические параметры детекторов, что показано в ряде работ [18, 19]. Программа позволяет оценить заданную модель и ее оптические параметры.

Моделирование по программе TracePro разделено на несколько этапов. Первый этап работы — синтез геометрической модели оптической системы собственными средствами программы или импорт файлов в форматах SAT, IGES или STEP.

На втором этапе требуется определение источников света на сетке лучей или придание поверхностям свойств источников. Для всех смоделированных детекторов в качестве источника света использовали конус радиусом и высотой 0.0001 мм, расположенный на поверхности сцинтиллятора. Мощность, задаваемую для поверхности сферы, определяли как:

$$n = \frac{E}{E_f} = \frac{Pt\lambda}{hc},$$

где n — количество фотонов, t — время, h — постоянная Планка, c — скорость света, P — мощность [Вт], λ — длина волны.

Полагали $t = 1$ с, $\lambda = 460$ нм. Количество фотонов 1.6×10^5 [20], что соответствует количеству фотонов при захвате нейтрона сцинтиллятором ZnS(Ag):LiF. Мощность источника составила 6.9×10^{-12} Вт, количество лучей для расчета приняли равным 10000.

Далее осуществляли ввод параметров оптических свойств материала детектора. В качестве материала сцинтиллятора из базы программы был выбран ZnS, световода — полиметакриловая кис-

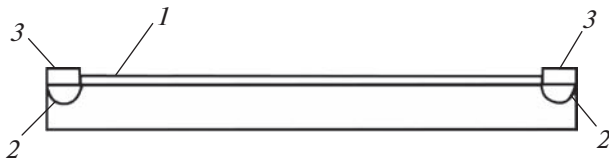


Рис. 2. Внешний вид детектора: 1 — сцинтиллятор; 2 — линза типа «рыбий глаз»; 3 — кремниевый фотоумножитель.

лота. Для упрощения моделирования было принято, что все фотоны, падающие на кремниевый фотоумножитель, полностью поглощаются.

В первую очередь было проведено моделирование одиночного детектора (рис. 2). Размеры детектора: 5 мм — ширина, 50 мм — общая длина, 40 мм длина — сцинтиллятора и 5 мм — толщина. Целью данной модели было оценить, возможно ли определение координаты данным методом, и сравнить два покрытия детектора — зеркальное типа Alanod Miro [21] и диффузионный отражатель.

Для оценки этих параметров измеряли поток фотонов, падающих на фотоумножители при изменении положения источника фотонов в диапазоне от 0 до 40 мм с шагом 5 мм. На рис. 3 показан процент зарегистрированных фотонов на фотоумножителе в зависимости от расстояния. Как видно из результатов моделирования, зеркальное покрытие типа Alanod Miro дает меньшее отражение, и, соответственно, до фотоумножителей доходит примерно 34% от общего количества фотонов. В отличие от него покрытие типа диффузионный отражатель крайне слабо поглощает, и

до кремниевого фотоумножителя доходит примерно 77% от общего количества фотонов.

Из этих измерений можно сделать вывод, что в случае органического световода подобной конфигурации оптимально использовать именно диффузионный отражатель, а не зеркальный. В реальном детекторе диффузионный белый отражатель можно изготовить, покрывая его белой фторопластовой лентой либо белой краской с диоксидом титана, например, EJ-510 [22].

ДВУХКООРДИНАТНЫЙ ПОЗИЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ДЕТЕКТОР

На втором этапе были оценены оптические параметры двухкоординатных позиционно-чувствительных детекторов, для которых определение координат основано на затухании света в световоде. Для реализации были выбраны две модели с активной областью 50×50 мм и различной геометрией (рис. 4). В детекторах используется один слой сцинтиллятора. В основе первой формы детектора лежит квадрат, где сделаны скосы для крепления кремниевого фотоумножителя. Вторая форма — это квадрат с дополнительными линзами для разделения фотонов, поступающих с квадрата сцинтиллятора. Сделано это для более высокого разделения фотонов и более точного определения координаты.

Моделирование оптических параметров, как и ранее, заключалось в движении источника света и получении количества фотонов, падающих на фотоумножители. На рис. 5 показано относительное количество фотонов на двух противоположных кремниевых фотоумножителях. Как видно, в крайних позициях эффективность сильно воз-

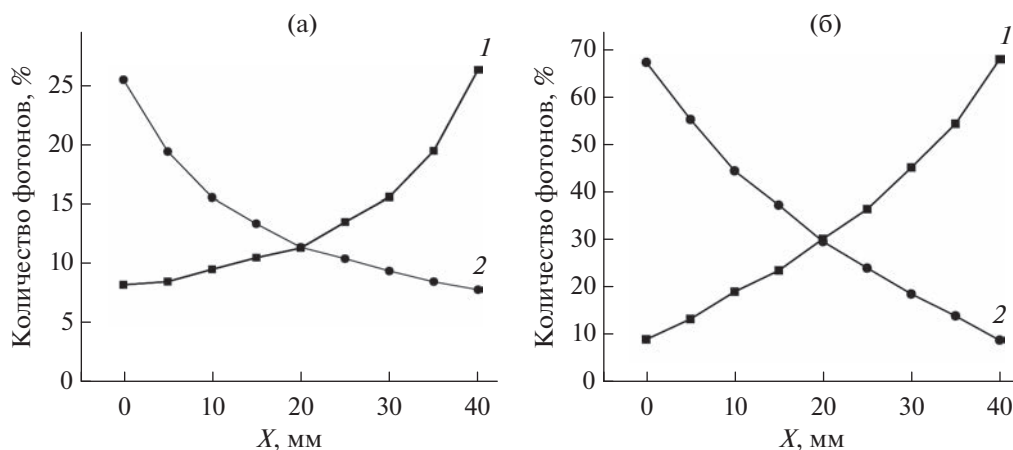


Рис. 3. Относительное количество зарегистрированных фотонов с помощью левого (1) и правого (2) фотоумножителей с покрытиями типа: а — Alanod Miro; б — диффузионный отражатель.

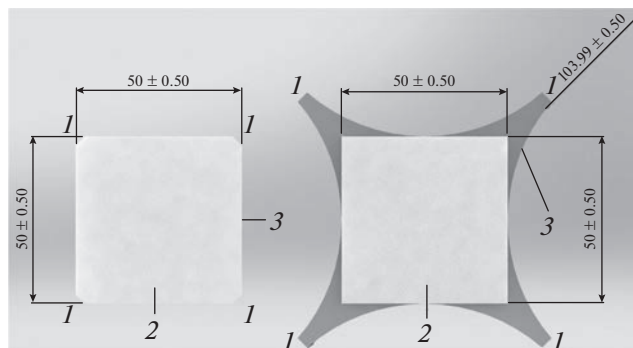


Рис. 4. Геометрия моделируемых детекторов: 1 — место расположения кремниевых фотоумножителей; 2 — сцинтиллятор, 3 — световод.

растает. Связано это с расстоянием от источника фотонов до кремниевых фотоумножителей. Это показано на рис. 6, где представлено отношение количества фотонов на противоположных кремниевых фотоумножителях. Видно, что при приближении источника фотонов к кремниевому фотоумножителю растет соотношение интенсивностей.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КООРДИНАТ

Определение координаты в детекторах подобного типа сводится к анализу амплитуд либо заряда после попадания фотонов на кремниевые фотоумножители. Для определения одной координаты нужны минимум два кремниевых фотоумножителя. Количество фотонов, выделяемых при регистрации нейтрона и дошедших до объема сцинтиллятора, связано с неоднородностями со-

става в объеме сцинтиллятора, различной длиной пробега вторичных частиц, а также сильно зависит от толщины сцинтиллятора. Поэтому необходимо учитывать, что информацию о координате можно получить, только регистрируя фотоны на двух кремниевых фотоумножителях, так как параметры световода и затухания постоянны.

Для определения координаты необходима предварительная калибровка детектора для получения карты отношений амплитуд в зависимости от расположения точки регистрации нейтронов. На рис. 7 показана подобная карта, смоделированная для второго варианта детектора и для двух противоположных фотоумножителей. Необходимо измерение амплитуд фотоумножителей, после становится возможным получение координаты из зависимости амплитуд детектора.

Подобные карты можно получить моделированием, но таким способом вряд ли можно добиться высокого разрешения (более 10 мм). Связано это в первую очередь со способом изготовления, в котором возможны неоднородности при склеивании кремниевых фотоумножителей и сцинтиллятора, нанесением краски, а также отличиями в электронной части детектора. Поэтому конечное разрешение по многим параметрам зависит от ошибки измерения, шумов электроники и качественно проведенной калибровки. Учитывая опыт создания электроники и детекторов подобных типов [13, 14], можно предположить, что пространственное разрешение готового детектора будет не хуже 1–3 мм. В продолжение этой работы планируется спроектировать и провести тестирование детектора подобного типа.

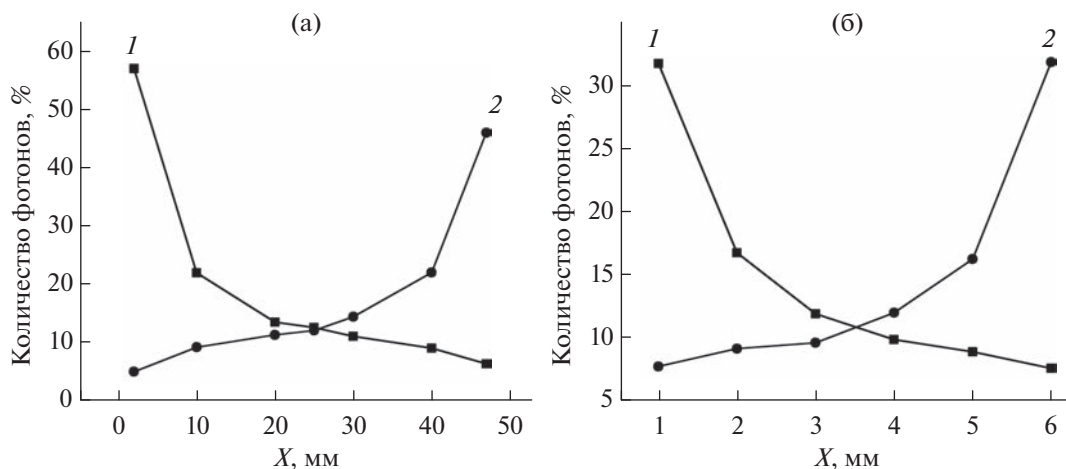


Рис. 5. Относительное количество зарегистрированных фотонов с помощью первого (1) и второго (2) фотоумножителей: а — первая модель; б — вторая модель.

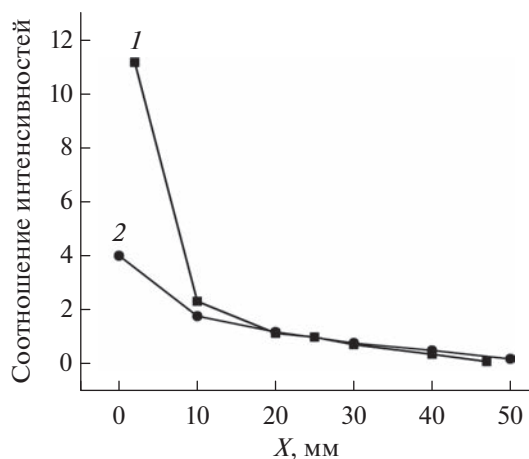


Рис. 6. Соотношение интенсивностей излучения на фотоумножителях первой (1) и второй (2) формы.

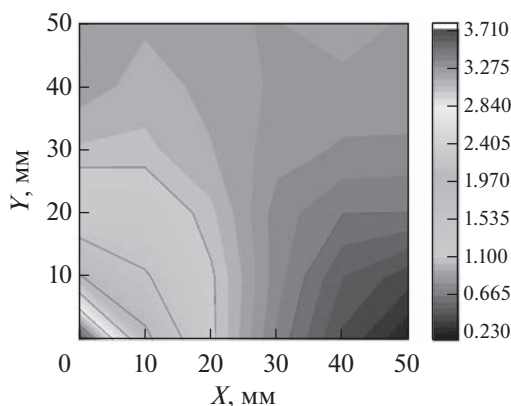


Рис. 7. Карта соотношения интенсивностей, рассчитанная для двух противоположных кремниевых фотоумножителей в зависимости от места регистрации нейтрона.

ВЫВОДЫ

По результатам моделирования можно сделать вывод, что описанный метод определения координаты можно реализовать в детекторах нейтронов. В качестве покрытия детектора рекомендуется использовать диффузионный отражатель, так как он позволяет значительно увеличить сбор света. При проектировании детекторов одним из важных параметров является расстояние между кремниевыми фотоумножителями: чем оно меньше, тем больше света, и большее соотношение интенсивностей позволяет получить лучшее разрешение.

При использовании данного метода один из важных параметров — это качество электроники для усиления сигнала и регистрации фотонов. Оно оказывает сильное влияние на пространственное разрешение детектора.

БЛАГОДАРНОСТИ

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).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cieřlak M.J., Gamage K.A.A., Glover R. // Crystals. 2019. V. 9. P. 480. <https://doi.org/10.3390/cryst9090480>
2. Kouzes R., Lintereur A., Siciliano E. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2015. V. 784. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2014.10.046>
3. Berkowitz E.H. // Nucl. Instrum. Methods. 1969. V. 73. Iss. 2. P. 225. [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(69\)90213-4](https://doi.org/10.1016/0029-554X(69)90213-4)
4. Stoykov A., Mosset J., Hildebrandt M. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2016. V. 63. № 4. P. 2271.
5. Stave S., Bliss M., Kouzes R., Lintereur A., Robinson S., Siciliano E., Wood L. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2015. V. 784. P. 208. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2015.01.039>
6. Abe F., Amidei D., Apollinari G. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1988. V. 271. Iss. 3. P. 387.
7. https://www.kuraray.com/uploads/5a717515df6f5/PR0150_psf01.pdf. Дата обращения 15.05.2022.
8. Nakamura T., Toh K., Honda K. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 528. P. 012042. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/528/1/012042>
9. Xu C., Garutti E., Mandai S., Charbon E. // 2013 IEEE Nucl. Sci. Symp. and Medical Imaging Conf. (2013 NSS/MIC), Seoul, 27 October–02 November, 2013. P. 6829585. <https://doi.org/10.1109/NSSMIC.2013.6829585>
10. Yu Q., Tang B., Huang C. et al. // Nucl. Engin. Technol. 2022. V. 54. Iss. 3. P. 1030. <https://doi.org/10.1016/j.net.2021.09.014>
11. <https://www.sensl.com/downloads/ds/TN%20-%20Intro%20to%20SPM%20Tech.pdf>. Дата обращения 15.05.2022.
12. Tang M., Yu Q., Huang C. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2022. V. 93. P. 033305. Doi <https://doi.org/10.1063/5.0078183>
13. Марин В.Н., Садыков Р.А., Трунов Д.Н., Литвин В.С., Аксенов С.Н., Столяров А.А. // Письма в журн. технической физики. 2015. Т. 41. № 18. С. 96.
14. Литвин В.С., Марин В.Н., Караевский С.Х., Трунов Д.Н., Аксенов С.Н., Столяров А.А., Садыков Р.А. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 115.
15. <https://lambdare.com/tracepro/> Дата обращения 15.05.2022.
16. Zhu C., Liu Q. // J. Biomed. Opt. 2013. V. 18. Iss. 5. P. 50902. <https://doi.org/10.1117/1.JBO.18.5.050902>. PMID: 23698318

17. <http://geant4.cern.ch/>. Дата обращения 15.05.2022.
18. Xie S., Zhu Z., Zhang X., Xie Q., Yu H., Zhang Y., Xu J., Peng Q. // *Sensors*. 2021. V. 21. P. 4681. <https://doi.org/10.3390/s21144681>
19. Schuermann J. // *Med. Phys.* 2014. V. 41. P. 047302. <https://doi.org/10.1118/1.4869177>
20. Бушама Л., Громушкин Д.М., Дмитриева А.Н. // *Ученые записки физ. фак-та Моск. ун-та*. 2018. № 4. С. 1840202.
21. <http://xn--80aam0alg.xn--p1ai/>. Дата обращения 15.05.2022.
22. <https://eljentechnology.com/products/accessories/ej-510>. Дата обращения 15.05.2022.

Simulation of Optical Parameters of Scintillation Position-Sensitive Detectors with Organic Light Guide

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

¹*NRC “Kurchatov Institute” – PNPI, Gatchina, 188300 Russia*

²*Institute for Nuclear Research RAS, Moscow, Troitsk, 108840 Russia*

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

A new method for determining the coordinates in position-sensitive detectors with an organic fiber and silicon photomultipliers is described. This method differs from previously used spectrum-shifting fibers or an array of light-sensitive elements. It is based on the absorption of photons in the volume of the fiber and the reduction in the number of photons. Depending on the path length, the number of photons incident on the surface of the silicon photomultiplier varies. The optical parameters of a one-dimensional position-sensitive detector are simulated and the effect of the fiber coating on the amount of light is shown. Simulation of a two-dimensional position-sensitive detector of two types has been also carried out, optical parameters and intensity ratios from different ends of the fiber have been determined. A technique for obtaining maps of intensity ratios and features of their use for determining the coordinates are described. The main features of the manufacture of this type detectors and their influence on the resolution of the final detector are outlined.

Keywords: neutrons, detectors, silicon photomultipliers, scintillator, Geiger avalanche photodiodes, scintillation detector, organic light guide, spectral shifting fibers, light guide, position-sensitive detector, simulation, optical parameters.

УДК 539.1.074.8

РЕФРИЖЕРАТОР ^3He НА ОСНОВЕ ОХЛАЖДЕНИЯ КРИОКУЛЕРОМ ЗАМКНУТОГО ЦИКЛА

© 2023 г. А. Н. Черников^{а, *}

^аОбъединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Московская область, 141980 Россия

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

Поступила в редакцию 14.08.2022 г.

После доработки 25.10.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

В Лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований ведутся работы по созданию газовых детекторов нейтронов. Для приготовления рабочей смеси газов необходимо использовать чистый ^3He , который получают путем вымораживания примесей. Для этой цели создан рефрижератор ^3He . Рефрижератор также может использоваться для получения низких температур в физическом эксперименте. В настоящей работе исследованы режимы работы рефрижератора. В непрерывном режиме циркуляции ^3He получена температура 0.78 К. При откачке паров ^3He внешним насосом в разовом режиме охлаждения достигается температура 0.52 К. В работе также изучены релаксационные режимы, в которых в случае предварительно сконденсированного ^3He роль насоса выполняет объем контейнера. Приведен режим, в котором температура испарителя релаксирует от 1 до 1.5 К в течение 11 суток.

Ключевые слова: сверхнизкие температуры, гелий-3, криокулеры, насос с активированным углем.

DOI: 10.31857/S1028096023040040, **EDN:** KBSFHP

ВВЕДЕНИЕ

В Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований (ЛИНФ ОИЯИ) традиционно развивается направление разработки газонаполненных детекторов тепловых нейтронов [1–3]. Одним из компонентов смеси газов, наполняющих такие детекторы, является ^3He . Технология сборки детектора подразумевает добавление чистого ^3He в заранее подготовленную смесь остальных газов. По истечении срока службы необходимо повторное заполнение детектора смесью газов. В силу высокой цены ^3He использование для этих целей нового объема заводского ^3He высокой чистоты очень дорогостоящее. Более рациональным представляется извлечение ^3He из использованной ранее в детекторе смеси путем его вымораживания. Для этого смесь газов необходимо охлаждать до температур ниже 3.3 К, отвечающих жидкому состоянию ^3He . Эти температуры можно получить в гелиевых криостатах или с использованием криокулеров замкнутого цикла, например, типа Гиффорда–Макмагона (ГМ), и совмещая с ними рефрижератор, в котором происходит сжижение ^3He , а также откачка его паров.

В настоящей работе описана конструкция рефрижератора ^3He , предназначенного для очистки ^3He от примесей, с охлаждением криокулером ГМ. Также рассмотрены режимы работы этого рефрижератора, которые могут быть полезны для проведения нейтронных экспериментов с низкими температурами в области 1 К и ниже.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Конструкцию установки во многом определил накопленный в ЛИНФ ОИЯИ опыт использования криокулеров [4–6]. Так, в [4] исследовали шахтный криостат с вертикальной загрузкой для размещения образцов диаметром до 120 мм в холодной зоне. В этой конструкции шахта была изготовлена из тонкостенной трубы диаметром 150 мм из нержавеющей стали. Тепловой контакт образца со второй ступенью холодной головки криокулера обеспечивали с помощью теплообменного газа ^4He при давлении 1–10 мбар. При мощности холодной головки 0.7 Вт (температура 4.2 К), которая использовалась в криостате, финальная температура достигала 5 К. Она была ограничена конструктивными особенностями криостата, и влияние теплообменного газа на нее не было от-

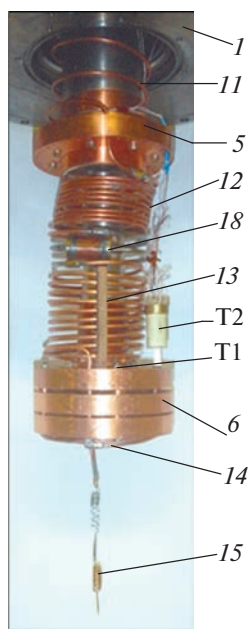


Рис. 2. Система теплообменников рефрижератора. Обозначения как на рис. 1.

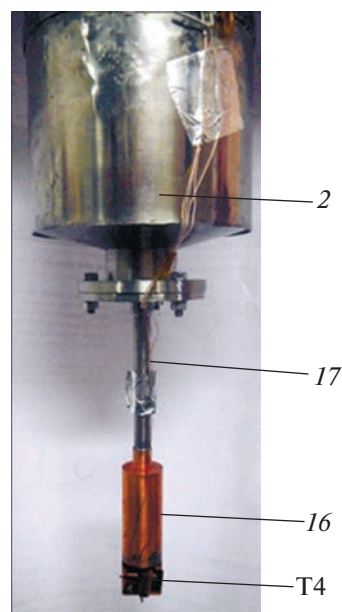


Рис. 3. Низкотемпературная часть рефрижератора. Обозначения как на рис. 1.

ной финальной температуре криокулера, если бы он эксплуатировался в вакуумном криостате. Для удержания температуры второй ступени 4.2 К потребовалась мощность 1.6 Вт, что немного больше ожидаемой паспортной мощности 1.5 Вт.

Эксперименты с ^3He

После включения криокулера ^3He в количестве около 20 л поступал в контейнер рефрижератора через патрубок 10 (рис. 1). Далее охлаждение проводили в два этапа. На первом этапе длительно 25 ч циркуляция ^3He через теплообменники не осуществлялась. На втором этапе включали герметичный спиральный вакуумный насос производительностью 35 м³/ч. ^3He откачивался через патрубок 10 и возвращался обратно через трубку 9 в систему теплообменников и дроссель, после чего выходил в испаритель. Всего для охлаждения испарителя до температуры 2.3 К потребовалось 36 ч. Процесс охлаждения отображен на рис. 4.

По достижении этой температуры происходило сжижение ^3He , и температура испарителя становилась ниже 1 К. В итоге температура испарителя достигала 0.78 К и могла держаться сколько угодно длительное время при постоянной конденсации ^3He . Так осуществляется непрерывный режим работы рефрижератора (рис. 5). Температура 0.78 К определяется проводимостью патрубка 10 (рис. 1), который имеет диаметр 16 мм и длину 100 мм, а также скоростью откачки используемого насоса.

В разовом режиме работы рефрижератора, в котором ^3He в систему теплообменников не подается, температура испарителя понижается до 0.52 К. На рис. 6 показана временная зависимость температуры испарителя при переходе от непрерывного режима к разовому и обратно. Переход осуществлялся путем открытия–закрытия вентиля подачи ^3He в теплообменники. При этом температура испарителя изменялась от 0.78 до 0.52 К.

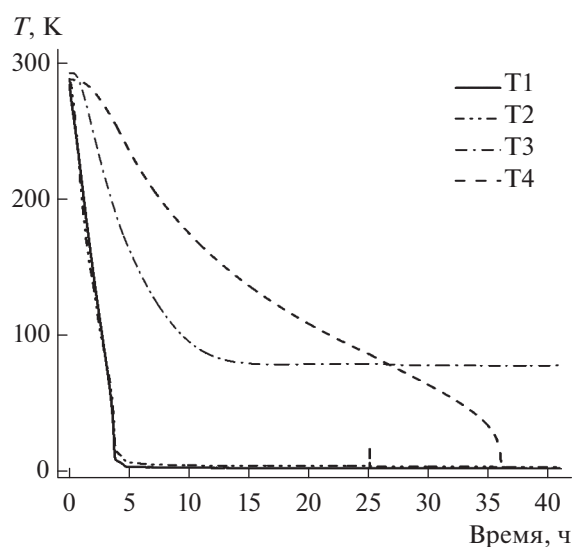


Рис. 4. Процесс охлаждения рефрижератора — графики изменения температуры датчиков T1–T4 во времени.

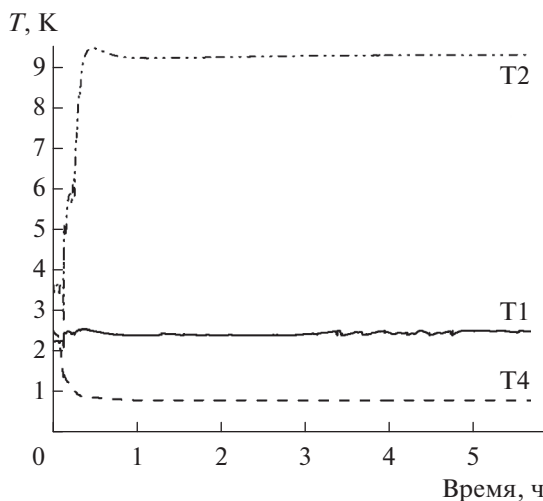


Рис. 5. Непрерывный режим работы рефрижератора — графики изменения температуры датчиков T1, T2, T4 во времени.

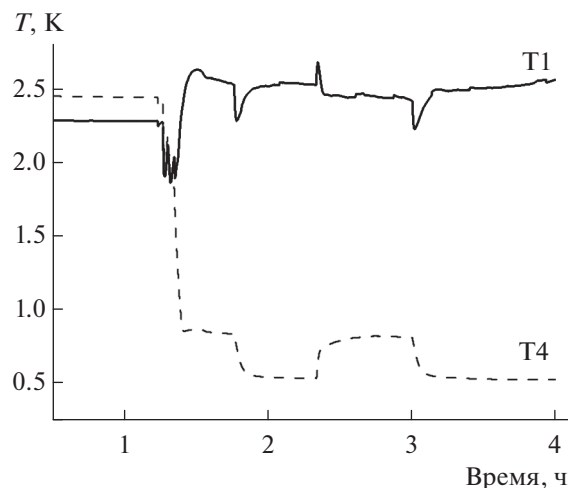


Рис. 6. Переход от непрерывного режима к разовому и обратно — графики изменения температуры датчиков T1, T4 во времени.

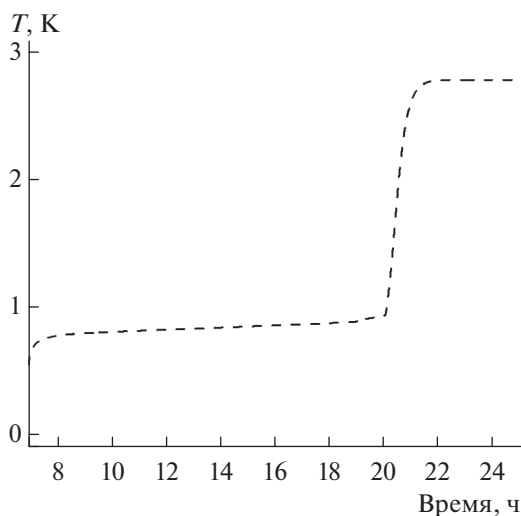


Рис. 7. Режим релаксации — график изменения температуры датчика T4 во времени. Температура испарителя медленно возрастает от 0.85 до 1 К в интервале от 8 до 20 ч.

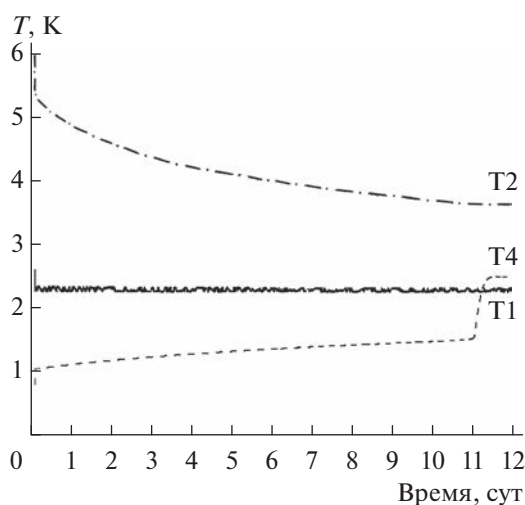


Рис. 8. Режим релаксации — графики изменения температуры датчиков T1, T2, T4 во времени. Температура испарителя медленно возрастает от 1.05 до 1.5 К в течение 11 суток.

Режимы релаксации

На следующем этапе изучали режимы работы рефрижератора с нулевой скоростью внешней откачки ^3He при предварительно заполненном жидким ^3He испарителе. Эти режимы можно назвать режимами релаксации. Отметим, что в этих режимах криокулер не останавливается.

Была исследована временная зависимость температуры испарителя после отключения спирального насоса откачки ^3He . В этом случае ^3He испарялся в контейнер, который выполнял роль насоса. Если после осуществления разового ре-

жима и достижения 0.52 К внешней откачке отключали, то температура испарителя достаточно быстро достигала 0.85 К и затем медленно возрастала до 1 К (рис. 7). Далее происходило полное осушение испарителя, его температура быстро возрастала до 2.7 К и стабилизировалась. Аналогично, если прекращался непрерывный режим при 0.78 К и останавливалась внешняя откачка и конденсация, то температура испарителя достаточно быстро достигала 1.05 К и затем возрастала до температуры 1.53 К в течение 11 суток до осушения испарителя (рис. 8). Далее, как и в первом

случае, происходил резкий скачок температуры до 2.5 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время представленный криостат используется для криогенной очистки ^3He от примесей. Процесс очистки и заправки детектора проводится в несколько этапов. Газовая смесь скачивается из детектора в баллон низкого давления (менее 1 бар). Затем смесь перекачивается в другой баллон через активированный уголь, охлажденный при помощи жидкого азота. Следующий этап очистки обеспечивает представленный в работе криостат. Однако для наполнения детектора необходимо давление не менее 7 бар. Для этого полученный чистый ^3He сжимается сорбционным насосом, охлажденным до 3.8 К криокулером замкнутого цикла, который расположен в другом криостате. Сорбционный насос представляет собой камеру объемом 200 см³ с высокопрочными стенками, 25% которой заполнены активированным углем. При температуре 3.8 К насос поглощает 25 л ^3He , который после нагрева до комнатной температуры создает давление 125 бар. Количество ^3He , полученного таким образом, обеспечивают заправку любого детектора, эксплуатируемого в ЛНФ. Отметим, что сорбционные насосы с охлаждением криокулером разработаны автором ранее и представлены, например, в [7–9].

Криостат может быть использован для физических исследований в области физики твердого тела. В этом случае образец устанавливают снаружи в нижней части испарителя. В дальнейшем подобная конструкция будет использована в качестве источника жидкого ^4He , жидкого или охлажденного ^3He , который внутри вакуумного криостата может питать другие устройства, например, рефрижераторы растворения ^3He в ^4He [10]. Эта конструкция может быть прогреваемой системой, в этом случае в режиме релаксации ее можно использовать в качестве охладителя туннельного сканирующего микроскопа на температурном уровне 1 К наряду с установкой [11, 12], работающей при температуре 4.2 К.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белушкин А.В., Богдзель А.А., Журавлев В.В. и др. // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 5. С. 961. (Belushkin A.V., Bogdzel' A.A., Zhuravlev V.V. et al. Phys. Solid State. 2010. V. 52. P. 1025).*
<https://doi.org/10.1134/S1063783410050306>
2. *Белушкин А.В., Богдзель А.А., Буздавин А.П. и др. // Письма в ЭЧАЯ. 2013. Т. 10. № 5. С. 713. (Belushkin A.V., Bogdzel' A.A., Buzdavin A.P. et al. Phys. Particles Nucl. Lett. 2013. V. 10. P. 436).*
<https://doi.org/10.1134/S154747711305004X>
3. *Churakov A.V., Belushkin A.V., Bogdzel A.A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 1021. № 1. P. 012021.*
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1021/1/012021>
4. *Черников А.Н., Буздавин А.П., Журавлев В.В., Чол Р.К., Глазков В.П. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 11. С. 29. (Chernikov A.N., Buzdavin A.P., Zhuravlev V.V., Ryom Gwang Chol, Glazkov V.P. J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2010. V. 4. P. 898).*
<https://doi.org/10.1134/S1027451010060042>
5. *Chernikov A.N., Buzdavin A.P. // Phys. Part. Nucl. Lett. 2019. V. 16. P. 112.*
<https://doi.org/10.1134/S1547477119020031>
6. *Chernikov A.N., Dobrin I., Kovalenko N., Kulikov S.A., Culicov O., Popovich I., Enache D., Dobrin A. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 1021 № 1. P. 012048*
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1021/1/012048>
7. *Черников А.Н., Трофимов В.Н. // Приборы и техника эксперимента. 2003. Т. 46. № 4. С. 157. (Trofimov V.N., Chernikov A.N. Instruments and Experimental Techniques. 2003. V.46. № 4. С. 576).*
<https://doi.org/10.1023/A:1025119107332>
8. *Vystavkin A.N., Shitov S.V., Bankov S.E. et al. // Radiophys. Quantum Electronics. 2007. V. 50. № 10. P. 852.*
<https://doi.org/10.1007/s11141-007-0077-x>
9. *Черников А.Н., Трофимов В.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 9. С. 108. (Chernikov A.N., Trofimov V.N. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2014. V. 8. P. 956).*
<https://doi.org/10.1134/S1027451014040028>
10. *Лоунасмаа О.В. Принципы и методы получения температур ниже 1 К. М.: Мир, 1977. 356 с. (Lounasmaa O.V. Experimental Principles and Methods Below 1 K, Academic Press, London. 1974),*
11. Патент № 62691 (РФ). Система охлаждения сканирующего сверхвысоковакуумного туннельного микроскопа / ОИЯИ. Трофимов В.Н., Черников А.Н., Зайцев-Зотов С.В. // Приоритет от 12.06.2006.
12. *Трофимов В.Н., Черников А.Н., Зайцев-Зотов С.В., Дюжиков И.Н., Шевлюга В.М., Ельцов К.Н. // Приборы и техника эксперимента. 2007. Т. 50. № 6. С. 128. (Trofimov V.N., Chernikov A.N., Zaitsev-Zotov S.V., Dyuzhikov I.N., Shevlyuga V.M., Eltsov K.N. // Instruments and Experimental Techniques. 2007. V. 50. № 6. С. 838).*
<https://doi.org/10.1134/S002044120706022X>

^3He Refrigerator Based on Closed Cycle Cryocooler Cooling

A. N. Chernikov¹, *

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

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

In the Laboratory of Neutron Physics of the Joint Institute for Nuclear Research, work is underway to create gaseous neutron detectors. To prepare a working mixture of gases, it is necessary to use pure ^3He , which is obtained by freezing impurities. The ^3He refrigerator was created for this purpose. The refrigerator can also be used to obtain low temperatures in a physics experiment. In this work, the operating modes of the refrigerator are studied. In the continuous mode of ^3He circulation, a temperature of 0.78 K was obtained. When ^3He vapor is pumped out by an external pump in a single cooling mode, a temperature of 0.52 K is reached. We also study relaxation modes in which, with pre-condensed ^3He , the volume of the container plays the role of a pump. A regime is presented in which the temperature of the evaporator relaxes from 1 to 1.5 K within 11 days.

Keywords: ultralow temperatures, helium-3, cryocoolers, activated carbon pump.

УДК 546.776:657:548.735.4:62-987

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ В ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ 0–5.9 ГПа

© 2023 г. К. А. Чебышев^{а, *}, В. А. Турченко^{б, **}, С. Е. Кичанов^{б, ***}

^аДонецкий национальный университет, Донецк, 283001 Россия

^бОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

*e-mail: chebyshev.konst@mail.ru

**e-mail: turchenko@jinr.ru

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

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 28.10.2022 г.

Принята к публикации 28.10.2022 г.

Молибдат неодима с кубической флюоритоподобной структурой получен твердофазным синтезом из оксидов металлов. Формирование конечного продукта происходит через образование при 700°C моноклинной структуры типа Ln_2MoO_6 (пр. гр. $C2/c$), вероятно, содержащей вакансии в решетках неодима и кислорода. Полученный при 900°C молибдат неодима кристаллизуется в пр. гр. $Pn\bar{3}n$ с параметром ячейки $a \approx 11.03 \text{ \AA}$. Проведены исследования кристаллической структуры молибдата неодима, полученного при 700°C и 900°C, методами нейтронной дифракции и атомистического моделирования с использованием программы GULP в диапазоне давлений 0–5.9 ГПа, которые продемонстрировали устойчивость кубической структуры при повышенном давлении.

Ключевые слова: молибдат неодима, структура флюорита, твердофазный синтез, дифракция нейтронов, метод Ритвельда, атомистическое моделирование, GULP.

DOI: 10.31857/S1028096023040039, **EDN:** JXNHLLA

ВВЕДЕНИЕ

Молибдаты редкоземельных элементов (PЗЭ) $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}–\text{Tb}$) с флюоритоподобной структурой и твердые растворы на их основе исследуют в последнее время благодаря наличию каталитических [1, 2] и люминесцентных [3, 4] свойств. Также молибдаты неодима и празеодима обладают высокой ионной проводимостью при средних температурах [5–7], что делает их интересными объектами изучения ввиду возможности применения в качестве материалов твердооксидных топливных элементов.

Данные соединения образуются в восстановительных условиях для PЗЭ от лантана до тербия [5, 8, 9], а в атмосфере воздуха – только для празеодима и неодима [10, 11], что демонстрирует влияние кислородной стехиометрии на устойчивость кристаллической структуры. Согласно [5] содержание кислорода в соединениях состава $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ может изменяться от $\delta = 0$ в восстановительных условиях и до $\delta = 0.5$ в окислительных, причем при окислении восстановленных составов наблюдается разложение (для молибдата

лантана) или изменение кристаллической структуры (для PЗЭ от самария до тербия).

Кристаллическая структура молибдата неодима описана пр. гр. $Pn\bar{3}n$ с параметром элементарной ячейки, равным удвоенному параметру решетки флюорита [12]. Кратное увеличение элементарной ячейки обусловлено сверхструктурным упорядочением катионов неодима и молибдена в кристаллической решетке. Неодим занимает два положения с кратностью 12 и 8 и имеет искаженное кубическое окружение, а молибден формирует тетраэдры MoO_4 , располагаясь в позиции $12d$.

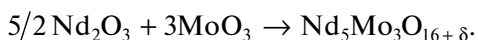
Ранее было показано, что в системах $\text{Nd}_{5-x}\text{Ln}_x \cdot \text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ [13–15], где $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Y}, \text{Er}$, введение PЗЭ с меньшим ионным радиусом по сравнению с неодимом приводит к уменьшению параметра кубической элементарной ячейки в структуре молибдата неодима. При достижении предела замещения реализуется морфотропный переход кубической фазы в моноклинную (пр. гр. $C2/c$). Молибдаты $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ имеют моноклинную структуру в случае лантаноидов с меньшим, чем у неодима, ионным радиусом и, вероятно, входят в область гомогенности молибдатов Ln_2MoO_6 .

Возможно, что аналогичное изменение кристаллической структуры молибдата неодима будет происходить и при уменьшении параметра элементарной ячейки, вызванном высоким давлением. Для установления влияния давления на кристаллическую структуру молибдата $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ были проведены нейтронографические эксперименты на приборе ДН-6 на импульсном реакторе ИБР-2 (г. Дубна) в диапазоне давлений 0–5.9 ГПа.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Синтез

Молибдат неодима получали твердофазным методом из стехиометрических смесей предварительно прокаленных оксидов неодима и молибдена с использованием реакции:



Гомогенизацию проводили с добавлением этанола в течение 30 мин, после чего смесь исходных компонентов прокаливали при 500, 700 и 900°C в течение 5 ч с промежуточной гомогенизацией и контролем прохождения реакции методом рентгенофазового анализа.

Рентгенофазовый анализ

Прохождение реакции контролировали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр) в диапазоне углов 2θ 10°–140° с шагом 0.05° и экспозицией 3 с.

Дифракция нейтронов

Эксперименты по дифракции нейтронов проводили на спектрометре ДН-6 импульсного реактора ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна, Россия) с использованием камеры высокого давления с сапфировыми наковальнями в диапазоне давлений 0–5.9 ГПа при комнатной температуре. Дифрактограммы измеряли при углах рассеяния $2\theta = 90^\circ$ с разрешением $\Delta d/d = 0.025$ на длине волны $\lambda = 2 \text{ \AA}$ [16].

Дифрактограммы с разрешением $\Delta d/d \approx 0.001$, которое практически не зависит от межплоскостного расстояния в широком интервале d_{hkl} , получены с использованием фурье-дифрактометра высокого разрешения на импульсном реакторе ИБР-2М (г. Дубна) [17]. Нейтронограммы записывали с помощью детекторов, расположенных под средними углами рассеяния $\pm 152^\circ$ в диапазоне межплоскостных расстояний от 0.6 до 3.6 Å.

Для исследований на фурье-дифрактометре высокого разрешения образцы готовили в виде цилиндров диаметром 7 мм, высотой примерно 20 мм. Масса образца каждого состава составляла около 10 г. Образец помещали в ванадиевый контейнер, время съемки составляло около 2 ч.

Уточнение кристаллической структуры по данным дифракции нейтронов и рентгеновских лучей проводили с использованием программы FULLPROF с графическим интерфейсом WinPLOTR [18, 19]. В качестве исходной модели для уточнения использовали данные кристаллической структуры молибдата неодима состава $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ [12].

Атомистическое моделирование

Путем минимизации энергии межатомных взаимодействий оптимизирована кристаллическая структура молибдата неодима в диапазоне давлений 0–5.9 ГПа с помощью программы GULP 4.0 (General Utility Lattice Program) [20]. Парные межатомные взаимодействия описывали потенциалом Букингема, поляризуемость анионов – с помощью модели “остов–оболочка”. Используемые параметры межатомных потенциалов приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам рентгенофазового анализа, твердофазным синтезом из оксидов металлов при 700°C получен молибдат неодима с моноклинной структурой (рис. 1, кривая 1).

Таблица 1. Параметры потенциалов парных взаимодействий, а также заряды остовов (с) и оболочек (s) атомов

Взаимодействие	Потенциал	Параметры потенциалов			Атом	Заряд
		A , эВ	λ , Å	c , эВ/Å		
$\text{Nd}_c\text{--O}_s$	Buck	6352.172	0.26856	0.0	Nd_c	2.55
$\text{Mo}_c\text{--O}_s$	Buck	945.947	0.366617	0.0	Mo_c	4.81667
$\text{O}_s\text{--O}_s$	Buck	598.837	0.314838	26.8965	O_c	0.7465
$\text{O}_c\text{--O}_s$	Spring	$\chi = 56.5628 \text{ эВ/\AA}^2$			O_s	–2.4997

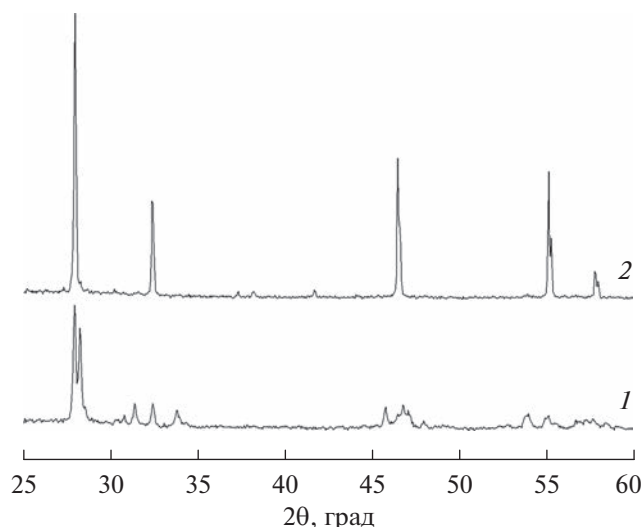


Рис. 1. Дифрактограммы образца молибдата неодаима после прокаливания при 700 (1) и 900°C (2).

Методом дифракции нейтронов высокого разрешения показано (рис. 2а), что моноклинная структура молибдата неодаима аналогична структуре оксимолибдатов Ln_2MoO_6 , $Ln = Sm-Lu$, пр. гр. $C2/c$ [21, 22]. На экспериментальной нейтронограмме не обнаружено рефлексов примесей, однако следует отметить плохую кристалличность молибдата неодаима, полученного при данной температуре, что может мешать идентификации плохо окристаллизованных примесных фаз.

В табл. 2 приведены координаты атомов и заселенности кристаллографических позиций в структуре молибдата неодаима, полученного при 700°C, после уточнения структуры методом Ритвельда. Наблюдается частичное заселение положений Nd2 и O6 соответствующими атомами, что согласуется с несоответствием состава молибдата неодаима $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ (для $\delta = 0.5n(Nd) : n(Mo) : n(O) = 1.667 : 1 : 5.5$) количеству позиций в элементарной ячейке, которые соотносятся как $n(Nd) : n(Mo) : n(O) = 2 : 1 : 6$. Факторы достоверности уточнения составили $R_B = 10.4\%$, $R_f = 3.94\%$, $R_p = 4.40\%$, $R_{wp} = 2.21\%$, $R_{exp} = 2.36\%$, $\chi^2 = 0.877$.

После увеличения температуры прокаливания до 900°C получен однофазный молибдат неодаима с кубической структурой, что подтверждается данными дифракции рентгеновских лучей (рис. 1б) и нейтронов (рис. 2б). Узкие рефлексы с высокой интенсивностью свидетельствуют о хорошей кристалличности продукта.

В ходе уточнения структуры по данным дифракции нейтронов высокого разрешения получен параметр элементарной ячейки кубической модификации молибдата неодаима $a = 11.03919(16) \text{ \AA}$,

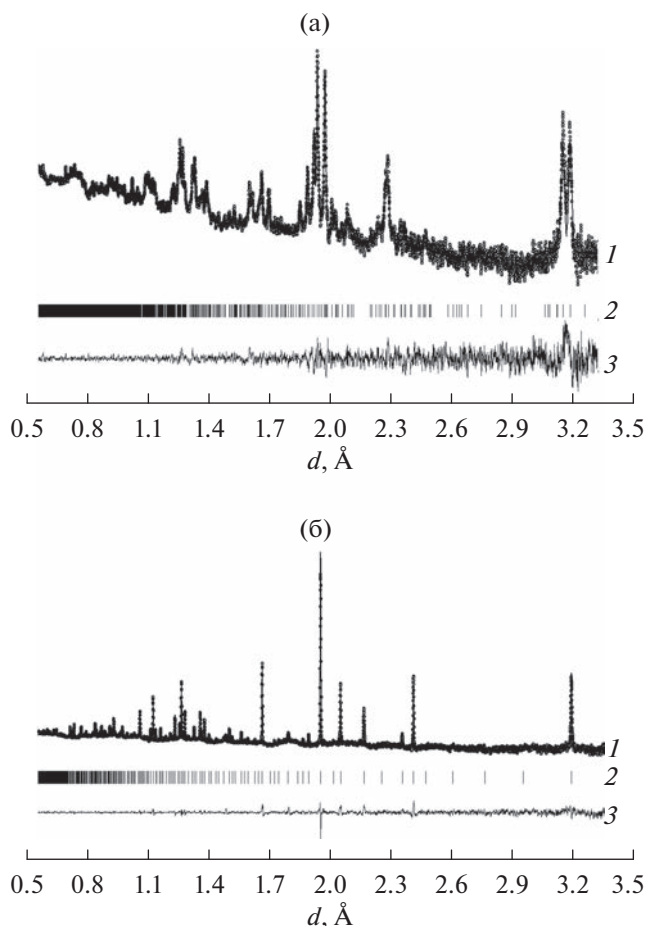


Рис. 2. Экспериментальные (точки), расчетные (линия) дифрактограммы (1), их разности (3) и положения рефлексов (2) образца $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ после прокаливания: а – при 700°C, пр. гр. $C2/c$; б – при 900°C, пр. гр. $Pn\bar{3}n$.

который хорошо согласуется с литературными данными для образцов, синтезированных в воздушной атмосфере [10, 23, 24]. Координаты атомов и изотропные тепловые параметры, полученные в результате уточнения, приведены в табл. 3. Следует отметить большие значения изотропных тепловых параметров атомов Nd2 в позиции 8c, для которой предполагалось расщепление в [23] и атомов O2 (48i) которые, вероятно, участвуют в ионном транспорте [24]. В работе использование моделей с расщеплением позиций не привело к получению значимых результатов.

Сравнение объемов, приходящихся на формульную единицу флюорита (MeO_2 , где Me – катионы неодаима и молибдена), полученных как частное от деления объема элементарной ячейки на ее кратность (количество всех катионов в ячейке) ($V(MeO_2) = V/Z(MeO_2)$), показывает, что в моноклинной фазе на единицу MeO_2 приходится

Таблица 2. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры (B_{iso}) и заселенности кристаллографических позиций (q) после уточнения структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ при 700°C

Позиция	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$	q
Nd1 (4e)	0	0.3903(4)	0.25	1.43(8)	4
Nd2 (4e)	0	0.8659(5)	0.25	0.80(10)	3.35(10)
Nd3 (8f)	0.3292(3)	0.1212(4)	0.1082(9)	2.44(7)	8
Mo (8f)	0.1562(3)	0.1412(4)	0.4565(9)	2.25(7)	8
O1 (8f)	0.2284(3)	0.0531(4)	0.3592(10)	2.37(8)	8
O2 (8f)	0.0796(3)	0.0372(3)	0.4808(7)	1.57(7)	8
O3 (8f)	0.2297(4)	0.2033(5)	0.7470(13)	3.05(10)	8
O4 (8f)	0.1087(3)	0.2228(4)	0.1459(9)	1.78(8)	8
O5 (8f)	0.0732(3)	0.2614(3)	0.5756(9)	1.58(6)	8
O6 (8f)	0.5915(5)	0.0198(5)	0.5803(13)	0.85(13)	5.06(17)

Параметры ячейки: $a = 16.7457(17) \text{\AA}$, $b = 11.3881(14) \text{\AA}$, $c = 5.5201(6) \text{\AA}$, $\beta = 108.259(7)^\circ$.

Таблица 3. Координаты атомов и изотропные тепловые параметры для $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ при 900°C

Позиция	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
Nd1 (12e)	0.0087(3)	0.25	0.25	0.92(4)
Nd2 (8c)	0	0	0	1.58(10)
Mo1 (12d)	0	0.75	0.25	1.69(6)
O1 (16f)	0.1194(2)	0.1194(2)	0.1194(2)	1.19(4)
O2 (48i)	0.5834(2)	0.36477(15)	0.82431(18)	2.10(3)

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек моноклинной и кубической модификаций молибдата неодима

Модификация	Моноклинная	Кубическая
Пр. гр.	$C2/c$	$Pn\bar{3}n$
$a, b, c, \text{\AA}$	16.7457(17), 11.3881(14), 5.5201(6)	11.03919(16)
β , град	108.259(7)	
$V, \text{\AA}^3$	999.7(3)	1345.28(4)
$Z(\text{MeO}_2)$	24	32
$V/Z(\text{MeO}_2), \text{\AA}^3$	41.65(1)	42.04(1)

меньший объем (табл. 4). Это согласуется с общей закономерностью формирования менее плотных и более разупорядоченных модификаций различных соединений при увеличении температуры. Данный факт позволяет предположить, что увеличение давления может привести к обратному переходу из кубической в моноклинную фазу.

Нейтронogramмы молибдата неодима $\text{Nd}_5\text{Mo}_3 \cdot \text{O}_{16+\delta}$, полученные при комнатной температуре в диапазоне давлений 0–5.9 ГПа, приведены на рис. 3. На них кроме отражений, принадлежащих кубической сингонии (пр. гр. $Pn\bar{3}n$), также наблюдаются рефлексы, относящиеся к инструмен-

тальному окружению образца. Таким образом, в исследованном диапазоне давлений фазовый переход в моноклинную фазу не был зафиксирован.

На рис. 4 приведена зависимость параметра элементарной ячейки молибдата неодима, полученного в ходе уточнения структуры методом Ритвельда, от приложенного давления. Следует отметить несколько меньшее значение параметра элементарной ячейки, полученное по данным дифракции низкого разрешения, по сравнению с результатами уточнения нейтронogramмы высокого разрешения. Увеличение давления приводит к монотонному уменьшению параметра элементарной ячейки молибдата неодима. Эксперимен-

тальная зависимость параметра коррелирует с зависимостью, полученной в результате расчета с использованием межатомных потенциалов.

Межатомные расстояния рассчитаны для оптимизированной методом межатомных потенциалов структуры молибдата неодима. При увеличении давления наблюдается линейное уменьшение расстояний в полиэдрах Nd1 и Nd2, а расстояния в тетраэдре MoO_4 практически не изменяются. Более длинные расстояния в искаженных кубах NdO_8 ($\text{Ln}_2\text{—O}_2$ и $\text{Ln}_1\text{—O}_2$) сильнее уменьшаются под действием давления (рис. 5). Подобные закономерности наблюдаются в молибдатах РЗЭ состава Ln_2MoO_6 , $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Y}$ [22], в которых сжатие элементарной ячейки при переходе от диспрозия к иттербию сопровождается уменьшением связей Ln—O , но не приводит к изменению средней длины связи Mo—O . Авторы объясняют данный факт уменьшением перекрытия электронных орбиталей молибдена и кислорода за счет увеличения взаимодействия лантанид—кислород при сжатии ячейки. И наоборот, увеличение расстояний Ln—O приводит к увеличению ковалентной составляющей связи Mo—O , что препятствует ее увеличению.

При увеличении давления элементарная ячейка молибдата неодима уменьшается без фазовых переходов. Данный факт можно объяснить тем, что моноклинная структура предполагает наличие вакансий в решетках неодима и кислорода ввиду несоответствия состава $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ (в пересчете на один атом молибдена $\text{Nd}_{5/3}\text{MoO}_{(16+\delta)/3}$) стехиометрии неискаженных моноклинных молибдатов состава Ln_2MoO_6 . Образование вакансий энергетически не выгодно при низких температурах и высоких давлениях, что, вероятно, и является причиной устойчивости кубической структуры, которая вакансий не содержит.

Для оптимизированных структур рассчитана энтальпия кристаллической решетки кубической и моноклинной модификаций молибдата неодима. На рис. 6 приведены зависимости энтальпии решетки от давления, пересчитанные на формульную единицу флюорита MeO_2 путем деления на кратность элементарной ячейки по отношению к флюориту ($Z_{\text{куб}} = 32$, $Z_{\text{мон}} = 24$). Увеличение давления приводит к повышению значений энтальпии решетки обеих модификаций, тем не менее кубическая структура энергетически более выгодна во всем диапазоне изученных давлений, что подтверждают данные дифракции нейтронов.

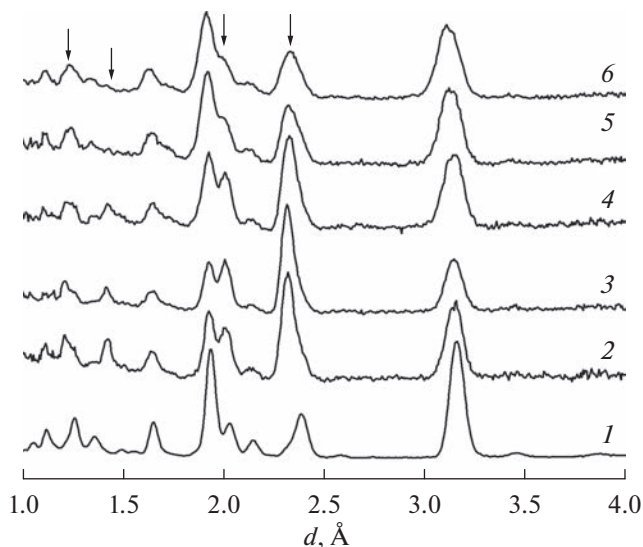


Рис. 3. Нейтронограммы молибдата неодима при давлении: 0 (1); 1 (2); 2 (3); 3 (4); 4.5 (5); 5.9 ГПа (6). Стрелками отмечены рефлексы, относящиеся к инструментальному окружению образца.

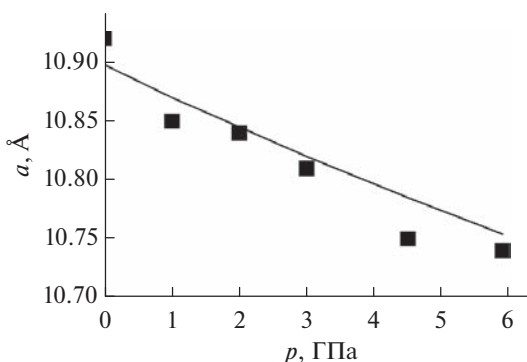


Рис. 4. Зависимость параметра элементарной ячейки $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ от давления: точки — эксперимент; линия — расчет GULP.

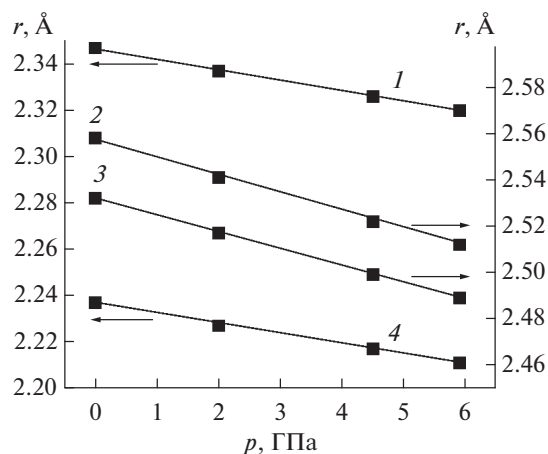


Рис. 5. Зависимость некоторых межатомных расстояний в структуре $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ от давления: 1 — $\text{Nd}_1\text{—O}_2$; 2 — $\text{Nd}_2\text{—O}_1$; 3 — $\text{Nd}_1\text{—O}_1$; 4 — $\text{Nd}_2\text{—O}_2$.

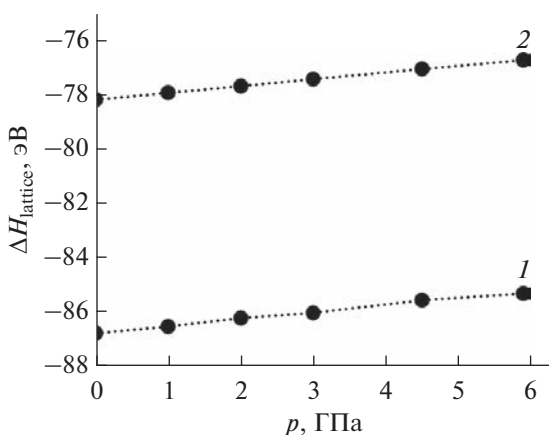


Рис. 6. Зависимость энтальпии кубической (1) и моноклинной (2) решеток от давления.

ВЫВОДЫ

Методом дифракции нейтронов показано, что молибдат неодима $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в диапазоне давлений 0–5.9 ГПа не претерпевает фазовых переходов. Параметр элементарной ячейки кубической структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ уменьшается с увеличением давления. Межатомные расстояния в тетраэдре MoO_4 практически не изменяются, а расстояния Nd–O уменьшаются, причем наибольшее уменьшение наблюдается для больших расстояний $\text{Ln}_2\text{—O}_2$ и $\text{Ln}_1\text{—O}_2$. Согласно данным атомистического моделирования, устойчивость кубической структуры по сравнению с моноклинной подтверждается меньшими значениями энтальпии решетки.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smet F.D., Devillers M., Poleunis C., Bertrand P. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. P. 941. <https://doi.org/10.1039/A707883H>
2. Lopez Nieto J.M., Bielsa R., Kremenec G., Fierro J.L.G. // Studies Sur. Sc. Catalysis. 1990. V. 55. P. 295. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)60160-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)60160-3)
3. Yu R., Fan A., Yuan M., Li T., Tu Q., Wang J., Rotello V. // Opt. Mater. Express. 2016. V. 6. № 7. P. 3469. <https://doi.org/10.1364/OME.6.002397>
4. Qi S., Xie H., Huang Y., Kim S.I., Seo H. // Opt. Mater. Express. 2014. V. 4. № 2. P. 190. <https://doi.org/10.1364/OME.4.000190>
5. Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W. // Chem. Mater. 1989. V. 1. № 2. P. 253. <https://doi.org/10.1021/CM00002A017>
6. Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Belov D.A. // Solid State Ionics. 2012. V. 225. № 4. P. 654. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2012.03.002>
7. Voronkova V.I., Leonidov I.A., Kharitonova E.P., Belov D.A., Patrakeev M.V., Leonidova O.N., Kozhevnikov V.L. // J. Alloys Compd. 2014. V. 615. № 5. P. 395. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.019>
8. Hubert P.-H. // Chemie Minerale. C. 1970. V. 271. P. 1179.
9. Cortese A.J., Abeysinghe D., Wilkins B., Smith M.D., Rassolov V., Loye H. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. № 8. P. 4225. <https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.6B00201>
10. Biendicho J.J., Playford H.Y., Rahman S.M.H., Norberg S.T., Eriksson S.G., Hull S. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 12. P. 7025. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00734>
11. Martínez-Lope M.J., Alonso J.A., Sheptyakov D., Pomjakushin V. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 2974. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2010.10.015>
12. Hubert P.-H., Michel P., Thozet A. // Compt. Rend. Acad. Sc. Paris. 1973. V. 276. P. 1779.
13. Chebyshev K.A., Get'man E.I., Pasechnik L.V., Ardanova L.I., Korotina D.V. // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 10. P. 1033. <https://doi.org/10.1134/S0020168515100040>
14. Чебышев К.А., Гетьман Е.И., Игнатов А.В., Пасечник Л.В., Селикова Н.И. // Вестн. Донецкого нац. ун-та. Сер. А. 2017. № 4. С. 114.
15. Чебышев К.А., Игнатов А.В., Пасечник Л.В., Селикова Н.И. // Вестн. ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2021. № 4. С. 25.
16. Kozlenko D., Kichanov S., Lukin E., Savenko B. // Crystals. 2018. V. 8. № 8. P. 331. <https://doi.org/10.3390/cryst8080331>
17. Balagurov A.M. // Neutron News. 2005. V. 16. P. 8. <https://doi.org/10.1080/10446830500454346>
18. Rodriguez-Carvajal J. // Physica B. 1993. V. 192. № 1–2. P. 55. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
19. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // Mat. Sci. Forum. Proc. Seventh Eur. Powder Diffraction Conf. (EPDIC 7). Barcelona, 2000. P. 118.
20. Gale J.D., Rohl A.L. // Mol. Simul. 2003. V. 29. P. 291. <https://doi.org/10.1080/0892702031000104887>
21. Brixner L.H., Sleight A.W., Licis M.S. // J. Solid State Chem. 1972. V. 5. P. 186. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(72\)90027-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(72)90027-8)
22. Alonso J., Rivillas F., Martínez-Lope M.J., Pomjakushin V. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 7. P. 2470. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.03.046>
23. Alekseeva O., Gagor A., Pietraszko A., Sorokina N., Bolotina N., Artemov V., Kharitonova E., Voronkova V. // Z. Kristallogr. 2012. V. 227. № 12. P. 869. <https://doi.org/10.1524/zkri.2012.1563>
24. Ishikawa Y., Danilkin S.A., Avdeev M., Voronkova V.I., Sakuma T. // Solid State Ionics. 2016. V. 288. P. 303. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.12.005>

Investigation of the Crystal Structure of $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ in the Pressure Range 0–5.9 GPa**К. А. Чебышев^{1, *}, В. А. Турченко^{2, **}, С. Е. Кичанов^{2, ***}**¹*Donetsk National University, Donetsk, 283001 Russia*²*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia***e-mail: chebyshev.konst@mail.ru****e-mail: turchenko@jinr.ru*****e-mail: ekich@nf.jinr.ru*

Neodymium molybdate with a cubic fluorite-like structure was obtained by solid state reactions from metal oxides. The formation of the final product occurs through the formation of a monoclinic structure of Ln_2MoO_6 type (space group $C2/c$) at 700°C, which probably contains vacancies in neodymium and oxygen lattices. Neodymium molybdate obtained at 900°C crystallizes in the space group $Pn\bar{3}n$ with the cell parameter $a \approx 11.039 \text{ \AA}$. The crystal structure of neodymium molybdate obtained at 700 and 900°C was studied by neutron diffraction and atomistic modeling using the GULP program in the pressure range 0–5.9 GPa, which demonstrated the stability of the cubic structure at elevated pressure.

Keywords: neodymium molybdate, fluorite structure, solid state reactions, neutron diffraction, Rietveld method, atomistic modeling, GULP.

УДК 67.017:620.22

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ТЕКСТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

© 2023 г. Г. В. Маркова^а, *, Т. И. Иванкина^б, **, Д. М. Левин^а, С. С. Володько^а, ***

^аТулский государственный университет, Тула, 300012 Россия

^бЛаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

*e-mail: galv.mark@rambler.ru

**e-mail: iti@jinr.ru

***e-mail: volodko.sv@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.07.2022 г.

После доработки 26.10.2022 г.

Принята к публикации 26.10.2022 г.

Установлена связь между кристаллографической текстурой, формирующейся при разной термомеханической обработке, и функциональными свойствами сплавов на основе титана, в частности, никелида титана, полученного спеканием гидридно-кальциевого порошка. Термомеханическую обработку спеченных заготовок проводили методом ротационнойковки, радиально-сдвиговой прокатки или экструзии. Температура последней стадии деформации во всех случаях составляла 900°C. Нейтронно-дифракционный анализ образцов выполнен на текстурном дифрактометре SKAT в ОИЯИ (Дубна, Россия). Плоскость проекции экспериментальных полюсных фигур была перпендикулярна оси образца и оси деформации. Характеристики памяти формы были определены при деформации кручением на проволочных образцах, вырезанных из прутков вдоль оси. Наиболее полно текстуру демонстрирует образец после экструзии: доля текстурированных зерен достигает 85%, а максимальная полюсная плотность составляет 2.76 m.r.d. (multiple of a random distribution – кратное хаотическому распределению). Исследованы функциональные свойства при деформации кручением $\gamma_{\text{пред}} = 2\text{--}16\%$. Экструдированные образцы и образцы, подвернутые радиальной сдвиговой прокатке, демонстрируют наилучшую сверхупругость в аустенитном состоянии $\gamma_{\text{свупр}} = 15\%$ и максимальные значения критических напряжений $\gamma_{\text{кр}} = 15\%$, начиная с которых деформация становится необратимой. Выявлена связь между остротой кристаллографической текстуры и функциональными свойствами сплава TiNi после термомеханической обработки.

Ключевые слова: нейтронная дифракция, эффект памяти формы, кристаллографическая текстура, сверхупругость, порошковая металлургия, спекание, ротационная ковка, радиально-сдвиговая прокатка, экструзия, мартенсит, двойникование.

DOI: 10.31857/S1028096023040131, EDN: JPV0BL

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время изучение анизотропии свойств конструкционных и функциональных материалов является одной из важных задач физического материаловедения. Большинство механических и физических свойств зависит от направления в монокристалле, а при наличии преимущественной ориентации кристаллических решеток, т.е. кристаллографической текстуры, появляется анизотропия свойств в поликристаллических материалах. Хорошо известно, что разные технологии пластической деформации создают разные типы текстур [1]. В функциональных

материалах формирующаяся текстура принципиально важна для развития специальных свойств – сверхупругости, эффекта памяти формы, демпфирующей способности.

Для различных материалов, проявляющих эффект памяти формы и сверхупругость, экспериментально доказано, что функциональные свойства сплавов зависят от текстуры образцов. Для сплавов системы FeMnSi показано, что текстура определяет уровень критических напряжений, отвечающих за восстановление формы при одностороннем эффекте памяти формы [2, 3].

В [4] установлено, что формирующаяся в результате прокатки текстура изменяет температуры обратного мартенситного превращения в сплаве Fe–28Ni–5Mo на 200 К. Исследования сверхупругого сплава на основе Ti–Nb после холодной прокатки показали ориентационную зависимость сверхупругости.

В наиболее изученных сплавах с памятью формы системы Ti–Ni обнаружена ориентационная зависимость характеристик восстановления формы как на монокристаллах [5], так и на поликристаллических образцах [6, 7]. Однако количественные соотношения между характеристиками текстуры и функциональными свойствами в настоящее время не установлены.

Титановые сплавы демонстрируют превосходные функциональные свойства в сочетании с хорошей конструкционной прочностью и коррозионной стойкостью. Благодаря этому их используют в медицине и технике для изготовления управляющих элементов конструкций. Рабочий интервал функциональных свойств определяется температурами мартенситных превращений, которые, в свою очередь, существенно зависят от химического состава сплава. Так, в никелиде титана (TiNi) изменение состава на 0.1 мас. % может сместить точки превращений на 50–100°C [8]. В связи с этим для получения заготовок TiNi, гомогенных по составу и структуре, используют технологии порошковой металлургии. В [9, 10] описаны технологии получения порошка сплавов, в частности, гидридно-кальциевым восстановлением. После спекания порошков заготовки имеют остаточную пористость, для устранения которой используют различные технологии горячей термомеханической обработки. При такой обработке в аустените формируется кристаллографическая текстура, влияющая, как предполагается, на развитие мартенситного превращения при охлаждении и на функциональные свойства сплава.

В работе исследована связь кристаллографической текстуры, сформировавшейся при термомеханической обработке разного типа, и функциональных свойств порошковых титановых сплавов на примере TiNi.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Гидридно-кальциевым восстановлением получены порошки TiNi, содержащие 55.4–55.5 мас. % Ni. Порошки подвергали прессованию при 200 МПа и спеканию в вакууме не менее 5×10^{-5} мм рт. ст. при температуре 1250°C, после чего охлаждали в печи. В спеченном состоянии образцы имели пористость не более 5%. Спеченные заготовки подвергали горячей термомеханической обработке разного вида: ротационной ковке ($e = 0.6$), радиально-сдвиговой прокатке ($e = 1.4$) и экструзии

($e = 0.8$). Температура последней стадии деформации во всех случаях была 900°C. Размер зерна аустенита в образцах после термомеханической обработки составил 32–38 мкм, за исключением исходного спеченного состояния, где он достигал 92 мкм [11].

Нейтроннографический текстурный анализ проводили на дифрактометре СКАТ в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка (ОИЯИ, Дубна, Россия) на образцах, вырезанных в поперечном направлении из прутков, полученных после термомеханической обработки. Основной целью исследований на дифрактометре СКАТ является изучение кристаллографической текстуры образцов горных пород и конструкционных материалов [12]. Детекторная система дифрактометра, состоящая из детекторов ^3He , расположена на монтажном кольце диаметром 2 м аксиально симметрично падающему нейтронному пучку. Угол рассеяния для всех детекторов одинаковый ($2\theta = 90^\circ$). Исследуемый образец помещают в центр кольца и вращают в гониометре вокруг горизонтальной оси, расположенной под углом 45° к падающему нейтронному пучку. Условия съемки: ось вращения гониометра совпадала с осью вращения образца, использовали 19 детекторов, продолжительность экспозиции от 22 до 44 ч.

Функциональные свойства исследовали на установке для измерения параметров восстановления формы при кручении [13] на проволочных образцах квадратного сечения со стороной 1 мм и длиной 45 мм, вырезанных из деформированных прутков в направлении их продольной оси.

Предварительная деформация образца кручением $\gamma_{\text{пред}}$ (от 2 до 16%) была осуществлена в двух режимах: наведение деформации в двухфазном (мартенсит + аустенит) состоянии при температуре ниже точки начала прямого мартенситного превращения $M_n \rightarrow$ разгрузка $\rightarrow$ нагрев до температур выше точки конца обратного мартенситного превращения $A_k \rightarrow$ охлаждение; наведение деформации в аустенитном состоянии при температуре выше $A_k \rightarrow$ разгрузка. Точки мартенситных превращений определены ранее методами механической спектроскопии [11, 14].

В первом режиме при нагреве в температурном интервале обратного мартенситного превращения фиксировали угол раскручивания и строили экспериментальные зависимости $\gamma(T)$, по которым определяли характеристики памяти формы: упругую деформацию $\gamma_{\text{упр}}$, восстановленную деформацию при нагреве $\gamma_{\text{в}}$, невосстановленную деформацию $\gamma_{\text{н}}$ (рис. 1). Невосстановленная часть деформации при нагреве появлялась только после достижения некой критической величины предварительной деформации $\gamma_{\text{кр}}$.

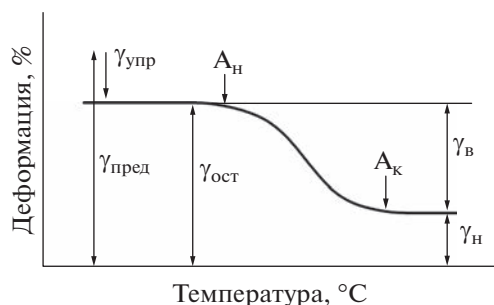


Рис. 1. Схема определения характеристик восстановления формы по зависимости деформации образца от температуры $\gamma(T)$ при нагреве.

Во втором режиме образец в аустенитном состоянии в каждом цикле нагружения подвергали воздействию возрастающей нагрузки до тех пор, пока при разгрузке не появлялась невосстановленная деформация. Таким образом определяли максимальную величину полностью обратимой после разгрузки сверхупругой деформации $\gamma_{свупр}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нейтронографический анализ позволил определить кристаллическую структуру исследованных образцов при комнатной температуре. Приведенные на рис. 2 фрагменты дифрактограмм двух измеренных образцов показывают брэгговские отражения кристаллической фазы *B2* никелида титана с ОЦК-решеткой. Эта фаза основная во всех без исключения образцах.

Количественно кристаллографическая текстура может быть описана с помощью функции распределения зерен по ориентациям, представляющей собой плотность вероятности найти в поликристаллическом материале объем, определенным образом ориентированный относительно лабораторной системы координат. В дифракционном эксперименте измеряют наборы так называемых полюсных фигур, являющихся специфическими двумерными проекциями функции распределения зерен [15, 16].

Интегральные интенсивности дифракционных пиков пропорциональны значениям полюсной плотности на соответствующей полюсной фигуре $\{hkl\}$. Обычно полюсные фигуры изображают в виде карт изолиний на стереографической проекции. В результате нейтронографического текстурного анализа для всех исследованных образцов получен набор полюсных фигур. На рис. 3 представлены экспериментальные полюсные фигуры (100), (110) никелида титана для четырех образцов.

В дифракционных измерениях на SKATe использовали образцы TiNi относительно неболь-

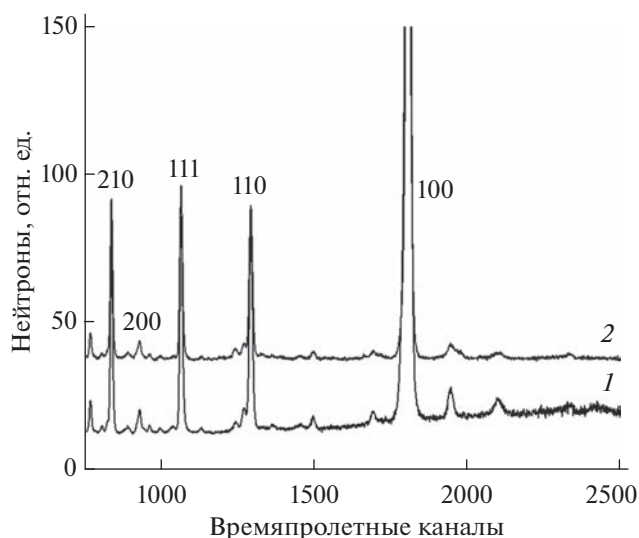


Рис. 2. Участки дифрактограмм образцов никелида титана после: спекания (1); ротационной ковки (2).

шого объема, порядка 1 см^3 . Восстановление функции распределения зерен по ориентациям для подобных образцов из набора экспериментальных полюсных фигур создает определенную трудность из-за недостаточной статистики зерен и, соответственно, несогласованности полюсных фигур. Тем не менее распределение интенсивности полюсной плотности на фигуре позволяет судить об остроте текстуры и степени ее развития в образце. В табл. 1 обобщена информация о минимальной и максимальной полюсной плотности всех представленных на рис. 3 полюсных фигур, а также степени текстурированности J (объемной доли зерен, имеющих преимущественную ориентацию в образце).

Все экспериментальные полюсные фигуры демонстрируют аксиальную симметрию. Уже у исходного образца, полученного спеканием порошка при 1250°C , наблюдается двухкомпонентная текстура практически на всех полюсных фигурах: в центре фигур можно выделить локализованный максимум полюсной плотности большей интенсивности (что соответствует ориентации зерен вдоль оси образца) по сравнению с компонентом типа волокна, ориентированного под углом $\sim 90^\circ$ к оси образца. Общий процент текстурированности составляет порядка 30%, т.е. третья часть объема всего образца имеет зерна с преимущественной ориентацией. Текстура в исходном образце слабая, но конфигурация линий полюсной плотности закономерная и ярко выраженная.

Наличие слабой кристаллографической текстуры в исходном спеченном образце можно связать с закономерной переориентацией частиц порошка при прессовании перед спеканием. Подобный эффект описан в [17–19], где обнаружено

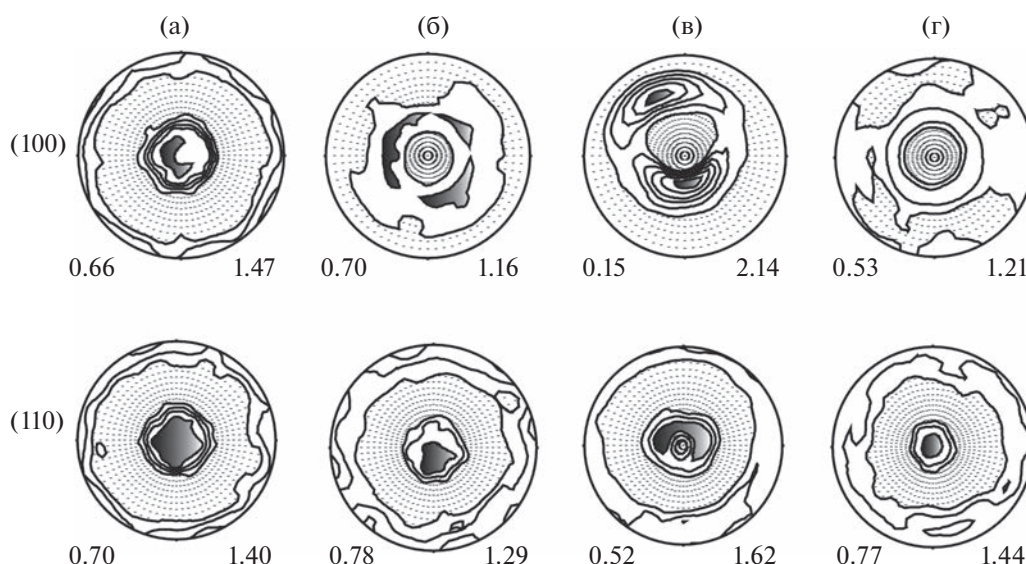


Рис. 3. Экспериментальные полюсные фигуры (100), (110) никелида титана для образцов: а — после спекания; б — после ротационнойковки; в — после экструзии; г — после радиально-сдвиговой прокатки. Цифры слева и справа на полюсной фигуре означают минимальное и максимальное значения полюсной плотности соответственно, выраженные в m.r.d. Стереографическая проекция, нижняя полусфера.

увеличение остроты текстуры и анизотропии с повышением давления и температуры спекания порошковых материалов.

В образце никелида титана после ротационнойковки картина преимущественной ориентации зерен мало изменяется по сравнению с исходным спеченным образцом. Полюсная плотность достигает самого низкого из максимальных значений 1.16 m.r.d. (multiple of a random distribution — кратное хаотическому распределению) на полюсной фигуре (100). Средний по четырем плоскостям показатель степени текстурированности не превышает 25%, что даже ниже соответствующего значения у исходного образца. Отметим, что самая сильная преимущественная ориентация наблюдается в образце после экструзии — доля текстурированных зерен достигает 85%, а максимальное значение полюсной плотности соответствует 2.76 m.r.d.

Серия измерений восстановления формы показала, что после предварительной деформации

ниже температуры M_n все образцы при нагреве в интервале температур мартенситного превращения демонстрируют односторонний эффект памяти формы, которой проявляется в разной степени. На рис. 4 приведены примеры типичных кривых восстановления формы при нагреве.

С увеличением предварительной деформации характеристики памяти формы ($\gamma_{упр}$, γ_v) после термомеханической обработки всех видов растут по линейному закону (рис. 5). Под действием возрастающей приложенной в процессе измерения нагрузки происходит переориентация мартенситных двойникованных кристаллов и увеличивается объем благоприятно ориентированного мартенсита, вовлеченного в процесс восстановления формы. Вместе с тем в ходе измерений возможно появление из аустенита дополнительных порций мартенсита деформации.

Все исследованные образцы демонстрируют полное восстановление формы в цикле нагрева в некотором интервале предварительных деформации.

Таблица 1. Результаты нейтронографического текстурного анализа

Вид обработки	(100)		(110)		(111)		(210)	
	max, m.r.d.	J , %	max m.r.d.	J , %	max m.r.d.	J , %	max m.r.d.	J , %
Спекание	1.47	34	1.40	30	1.44	32	1.41	28
Ротационная ковка	1.16	30	1.29	22	1.34	34	1.20	13
Радиально-сдвиговая прокатка	1.21	48	1.44	23	1.44	38	1.19	20
Экструзия	2.14	85	1.62	48	2.76	45	1.47	24

Max — максимальная полюсная плотность, J — объемная доля текстурированных зерен.

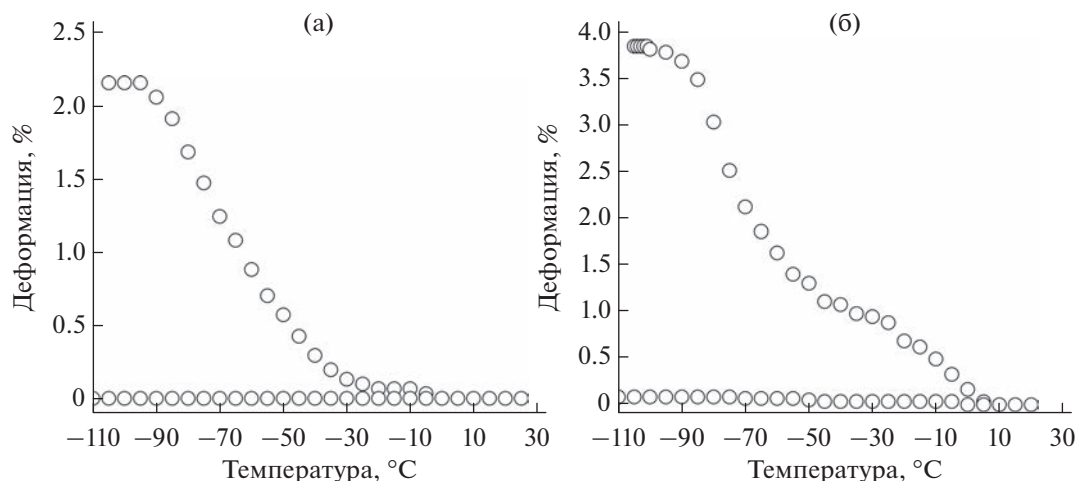


Рис. 4. Типичные зависимости $\gamma(T)$ при нагреве экструдированных образцов после предварительной деформации $\gamma_{\text{пред}}$: а – 5; б – 12%.

ций – от 0 до $\gamma_{\text{пред}} = \gamma_{\text{кр}}$. При деформации менее $\gamma_{\text{кр}}$ процесс восстановления формы обусловлен обратимым двойникованием мартенсита. Деформация $\gamma_{\text{кр}}$ определяется величиной напряжений, необходимых для начала развития необратимой деформации скольжением в мартенсита. Наибольшим показателем $\gamma_{\text{кр}}$ обладают образцы после радиально-сдвиговой прокатки и экструзии: 100%-ное восстановление формы наблюдается в них вплоть до $\gamma_{\text{пред}} = 15\%$. В свою очередь литые образцы в аналогичных условиях демонстрируют 100%-ное восстановление формы лишь до $\gamma_{\text{пред}} = 11\%$ [20].

Исследования влияния предварительной деформации на параметры сверхупругости (второй режим) показали, что при приложении нагрузки в однофазной температурной области существования аустенита (*B2*-фаза) вся предварительная деформация полностью возвращается вплоть до достижения предельной величины, задающей деформации $\gamma_{\text{свупр}}$. Максимальный полный возврат сверхупругой деформации наблюдается в сплавах после экструзии и радиальной-сдвиговой прокатки и составляет 15%. Сверхупругость обусловлена исключительно появлением мартенсита деформации в аустените под воздействием нагрузки и исчезновением его при разгрузке.

Данные о характеристиках восстановления формы для всех видов термомеханической обработки представлены в табл. 2. Предполагая, что горячая обработка в первую очередь определяет кристаллическую структуру аустенита, следует ожидать наличие связи между количественными характеристиками текстуры и величиной сверхупругости. Вместе с тем мартенсит, образующийся из аустенита при охлаждении, безусловно, наследует определенные структурные особенности вы-

сокотемпературной фазы. Поэтому возможна корреляция между характеристиками текстуры аустенита и восстановления формы при нагреве. На рис. 6 приведены графики зависимости критической деформации и сверхупругой деформации от полюсной плотности плоскости (110) после термомеханической обработки всех видов. Плоскость (110) выбрана как плоскость исходной *B2*-фазы, вдоль которой происходит сдвиг при мартенситном превращении *B2* $\leftrightarrow$ *R*.

Несмотря на достаточно большой разброс данных, наблюдается общая тенденция повышения функциональных свойств с ростом текстурированности аустенитной фазы в соответствии с уравнениями:

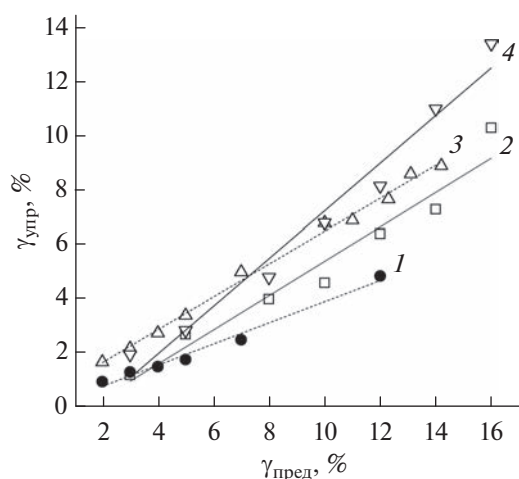


Рис. 5. Зависимость упругой части восстановленной при нагреве деформации $\gamma_{\text{упр}}$ от величины предварительной $\gamma_{\text{пред}}$ для образцов никелида титана после: спекания (1); ротационнойковки (2); радиально-сдвиговой прокатки (3); экструзии (4).

Таблица 2. Результаты определения функциональных свойств

Состояние	$\gamma_{кр}$, %	$\gamma_{упр}$, % (при $\gamma_{кр}$)	$\gamma_{в}$, % (при $\gamma_{кр}$)	$\gamma_{свупр}$, %
Спеченное	6	2	4	12
Ротационная ковка	8.5	5.9	2.5	12
Радиально-сдвиговая прокатка	15	8.8	5.7	15
Экструзия	15	12	2.7	15

$\gamma_{кр}$ — критическая деформация, $\gamma_{упр}$ — упругая деформация;
 $\gamma_{в}$ — восстановленная деформация при нагреве;
 $\gamma_{свупр}$ — сверхупругая деформация в аустените.

$$\gamma_{кр} = -21.8 + 22.9x, \quad \gamma_{свупр} = 3.8 + 6.6x,$$

где x — максимальное значение полюсной плотности на полюсной фигуре, выраженное в единицах m.r.d. Для уточнения зависимости необходимо восстановление полной функции распределения по ориентациям, что в данном случае получить не удалось вследствие небольшого размера образцов.

Экспериментальные данные позволяют предположить, что создание текстуры разного типа может быть использовано как способ достижения максимальных функциональных свойств и в других порошковых сплавах с памятью формы.

ВЫВОДЫ

Сплав TiNi после экструзии демонстрирует наиболее острую текстуру: объемная доля текстурированных зерен достигает 85%, а максимальная полюсная плотность на полюсных фигурах 2.76 m.r.d. Исследованы функциональные свойства при деформации кручением на проволочных образцах, вырезанных из прутков вдоль направ-

ления термомеханической обработки. Экструдированные образцы и образцы, подвергнутые радиально-сдвиговой прокатке, демонстрируют наилучшие сверхупругие свойства $\gamma_{свупр} = 15\%$ и максимальные значения критической деформации $\gamma_{кр} = 15\%$. Установлена количественная связь между степенью остроты кристаллографической текстуры, максимальными значениями полюсной плотности на экспериментальных полюсных фигурах, полученных с помощью нейтронной дифракции, и функциональными свойствами сплава TiNi после термомеханической обработки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-20124, <https://rscf.ru/project/22-23-20124/>) и Комитета Тульской области по науке и инноватике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bronkhorst C.A., Kalidindi S.R., Anand L. // Textures and Microstructures. 1991. V. 14–18. P. 1031.
2. Stanford N., Dunne D.P. // Mater. Sci. Eng. A. 2006. 422. Iss. 1–2. P. 352. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.009>
3. Arabi-Hashemi A., Lee W.J., Leinenbach C. // Mater. Design. 2018. V. 139. P. 258. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.006>
4. Исаенкова М.Г., Перлович Ю.А., Фесенко В.А., Заринова М.М. // Челяб. физ.-мат. журн. 2019. Т. 4. Вып. 2. С. 221. <https://doi.org/10.24411/2500-0101-2019-14209>
5. Пушин В.Г., Прокошкин С.Д., Валиев Р.З. и др. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. 1. Структура, фазовые превращения и свойства. / Ред. Пушин В.Г. Екатеринбург: УРО РАН, 2006. 439 с.
6. Yang Y., Zhan J.B., Sun Z.Z. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 804. P. 220. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.340>
7. Liu Y., Xie Z.L., Van Humbeeck J., Delaey L. // Acta Mater. 1999. V. 47. № 2. P. 645. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00376-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00376-0)
8. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана. Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.

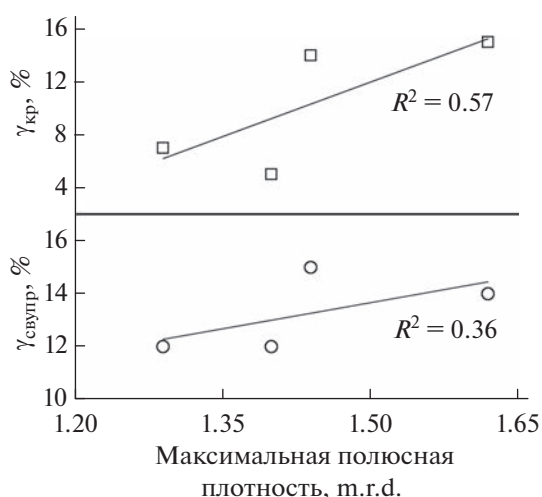


Рис. 6. Зависимость сверхупругой деформации в аустените и критической деформации от максимальной полюсной плотности на полюсной фигуре, R^2 — коэффициент детерминации.

9. Касимцев А.В., Левинский Ю.В. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. М.: Изд-во МИТХТ, 2012. 247 с.
10. Касимцев А.В., Маркова Г.В., Шуйцев А.В. и др. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2014. № 3. С. 31.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2014-3-31-37>
11. Kasimtsev A.V., Markova G.V., Volodko S.S. et al. // Russ. Metallurgy (Metally). 2020. V. 2020. № 11. P. 1267.
<https://doi.org/10.1134/S0036029520110087>
12. Ullemeyer K., Spalhoff P., Heinitz J., Isakov N.N., Nikitin A.N., Weber K. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1998. V. 412. № 1. P. 80.
[https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(98\)00340-4](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(98)00340-4)
13. Патент № 92538 (РФ). МПК8 G01N 3/38. Устройство для измерения параметров восстановления формы в материалах / Архангельский С.И., Лабзова Л.В., Маркова Г.В., Чуканов И.В. // Б.И. 2010. № 8.
14. Маркова Г.В., Касимцев А.В., Володько С.С., Алимов И.А. // Цветные металлы. 2018. № 12. С. 75.
<https://doi.org/10.17580/tsm.2018.12.11>
15. Bunge H.-J. Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Methods. London: Butterworth-Heinemann, 1982. 595 p.
16. Ivankina T.I., Matthies S. // Phys. Particles Nucl. 2015. V. 46. № 3. P. 366.
<https://doi.org/10.1134/S1063779615030077>
17. Shen J., Hu L.P., Zhu T.J., Zhao X.B. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 124102.
<https://doi.org/10.1063/1.3643051>
18. Yan X., Poudel B., Ma Y. et al. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 3373.
<https://doi.org/10.1021/nl101156v>
19. Xie W., He J., Zhu S. et al. // J. Mater. Res. 2011. V. 26. Iss. 15. P. 1791.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2011.170>
20. Шинаев А.А. Механизм деформации сплавов на основе титана и никелида титана и его влияние на характеристики эффекта запоминания формы: Дис. ... канд. тех. наук: 05.02.01. М.: МГТУ им. К.Э. Циолковского, 1999. 177 с.

Crystallographic Texture and Functional Properties of Powder Titanium Alloys after Thermomechanical Treatment

G. V. Markova^{1, *}, T. I. Ivankina^{2, **}, D. M. Levin¹, S. S. Volodko^{1, ***}

¹Tula State University, Tula, 300012 Russia

²Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

*e-mail: galv.mark@rambler.ru

**e-mail: iti@jinr.ru

***e-mail: volodko.sv@yandex.ru

A relationship has been established between the crystallographic texture developed during various thermomechanical treatments and the functional properties of titanium-based alloys, in particular, titanium nickelide obtained by sintering calcium hydride powder. Thermomechanical treatment of sintered workpieces was carried out by rotary forging, radial shear rolling, or extrusion. The temperature of the last stage of deformation in all cases was 900°C. The neutron diffraction analysis of the samples was performed on a texture diffractometer SKAT at JINR (Dubna, Russia). The projection plane of the experimental pole figures was perpendicular to the sample axis and the deformation axis. The shape memory characteristics were determined by torsion deformation on wire samples cut from rods along the axis. The texture is most fully demonstrated by the sample after extrusion: the volume fraction of textured grains reaches 85%, and the maximum pole density is 2.76 m.r.d. (multiple of a random distribution). The functional properties under torsion deformation $\gamma_{str} = 2-16\%$ are studied. Extruded samples and samples subjected to radial shear rolling demonstrate the best superelasticity in the austenitic phase $\gamma_{superelast} = 15\%$ and maximum values of critical stresses $\gamma_{cr} = 15\%$, starting from which the deformation becomes irreversible. A relationship between the sharpness of the crystallographic texture and the functional properties of the TiNi alloy after thermomechanical treatment has been revealed.

Keywords: neutron diffraction, shape memory effect, crystallographic texture, superelasticity, powder metallurgy, sintering, rotary forging, radial shear rolling, extrusion, martensite, twinning.

УДК 539.412

КИЛЬВАТЕРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ – МЕХАНИЗМ РАСПЫЛЕНИЯ АТОМОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 2023 г. Н. П. Калашников^а, *

^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

*e-mail: kalash@mephi.ru

Поступила в редакцию 19.06.2022 г.

После доработки 22.09.2022 г.

Принята к публикации 22.09.2022 г.

Теоретически рассмотрен процесс распыления атомов металла при коронном разряде. При движении электрона в среде с некоторой скоростью, экранирование заряда происходит с запаздыванием в пространстве и во времени, что приводит к возникновению кильватерного потенциала. Возбужденные колебания кильватерного заряда приводят к появлению дополнительных сил. Действие кильватерного потенциала на падающую заряженную частицу приводит к ее торможению, т.е. потерям энергии движущейся частицей. В работе рассмотрено воздействие кильватерного потенциала также на ионы (атомы) матрицы решетки. Использовано известное выражение для кильватерного потенциала, возбуждаемого заряженной частицей, движущейся с энергией, большей энергии Ферми электронов среды. Получено выражение для сечения распыления атомов металла под действием кильватерного потенциала, возбужденного электронным пучком. Показано, что результат распыления не зависит от знака заряда и массы падающей частицы (электрона или иона).

Ключевые слова: коронный разряд, наночастицы, металлическая поверхность, неупругое рассеяние, поляризационные потери энергии, кильватерный потенциал.

DOI: 10.31857/S102809602304009X, **EDN:** КЕНКНХ

ВВЕДЕНИЕ

Процессы, связанные с электрическими разрядами [1], находят свое применение в современных технологиях, поскольку позволяют создавать наноразмерные элементы. В случае коронного разряда удается получать частицы с размерами от долей до нескольких нм [2–6].

При протекании коронного разряда атомы и молекулы вещества, из которого изготовлены электроды, оказываются в газовой среде. На существование такого испарения указывает появление на месте соприкосновения шнура плазмы с поверхностью электрода соответствующего углубления [7–10].

В статье предложена теоретическая модель распыления металла. Показано, что причиной аномальной эмиссии атомов может являться взаимодействие атомов (ионов) металла с кильватерным потенциалом [11], возбуждаемым падающими электронами коронного разряда.

КИЛЬВАТЕРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ, ВОЗБУЖДЕННЫЙ ДВИЖУЩИМИСЯ В ВЕЩЕСТВЕ ЭЛЕКТРОНАМИ

Пролетающая через вещество быстрая заряженная частица поляризует молекулы вещества,

создавая в каждой из них переменный дипольный момент. Так возникают поляризационные токи внутри вещества. Возбуждение вещества быстрой заряженной частицей происходит за счет кинетической энергии падающей частицы. Если частоты возбуждений порядка или меньше оптических частот, то такие возбуждения длинноволновые и могут рассматриваться в макроскопической электродинамике [12, 13]. Основную роль в этом процессе играют медленно затухающие со временем, т.е. долгоживущие возбуждения.

В однородной и изотропной среде возможно существование поперечных электромагнитных волн, волновой вектор $\mathbf{k}$ которых удовлетворяет дисперсионному уравнению

$$k^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon^{\text{tr}}(\mathbf{k}, \omega), \quad (1)$$

и продольных электромагнитных волн, волновой вектор которых определяется уравнением

$$\varepsilon^{\parallel}(\mathbf{k}, \omega) = 0. \quad (2)$$

Обращение в 0 диэлектрической проницаемости является условием существования продольных электромагнитных волн, т.е. колебания кильватерного заряда [11] возникают в результате воз-

буждения продольных электромагнитных волн движущимся зарядом.

В случае электрона, движущегося с некоторой скоростью в среде, экранирование заряда происходит с запаздыванием в пространстве и во времени, что приводит к возникновению кильватерного потенциала [11]. Колебания кильватерной плотности заряда создают соответствующий этой плотности заряда кильватерный потенциал. Уравнение для Фурье-образа кильватерного потенциала имеет вид [12]:

$$\Delta\varphi_{\omega}(\mathbf{r}, \omega) = -4\pi\rho_{\omega}(\mathbf{r}, \omega), \quad (3)$$

так как частоты колебаний соответствуют нулям $\varepsilon'(\mathbf{k}, \omega)$ (2).

Созданное колебаниями кильватерного заряда поле действует на пролетающую частицу и на ионы вещества. Рассмотрим колебания кильватерного заряда, соответствующие паре нулей диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ (1)–(2), чтобы определить связанную с этим механизмом силу торможения. Для широкого класса твердых тел возможно существование коллективных колебаний электронов вещества – плазмонов, частота которых соответствует обращению в нуль диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_p)}, \quad \text{где } \omega_p^2 = \frac{4\pi n_e e^2}{m}. \quad (4)$$

Для металлов величина n_e соответствует числу электронов проводимости в единице объема.

Величина $\rho(\mathbf{r}, t)$ представляет дополнительную переменную плотность заряда, образующуюся в веществе в результате заданного движения зарядов в веществе:

$$\rho(\mathbf{r}, z, t) = \frac{Ze\omega_p}{v} \sin\{\omega_p(t - z/v)\} \times \exp\{-\gamma_p(t - z/v)\} \delta(\mathbf{r}) \theta(vt - z). \quad (5)$$

Таким образом, возбужденные полем внешних, не входящих в состав вещества частиц (падающего электрона или иона), колебания кильватерного заряда приводят к появлению дополнительных сил.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ПОТЕРИ ЭНЕРГИИ БЫСТРОЙ ЗАРЯЖЕННОЙ ЧАСТИЦЫ В ВЕЩЕСТВЕ

Быстро движущаяся (со скоростью, большей скорости Ферми электронов среды) частица создает колебания плотности кильватерного заряда, т.е. поле кильватерного заряда действует на частицу. Это один из механизмов торможения быстрых частиц в веществе [8]. Для электрона (иона), движущегося в металле, экранирование и кильватерный эффект [12–14] хорошо описыва-

ются возбуждением виртуальных плазмонов [11]. Нойфелд и Ричи [15] получили выражение для кильватерного потенциала для заряженной частицы, движущейся с энергией, большей энергии Ферми:

$$\varphi = -\frac{2Z_1 e}{v} \omega_p \sin\left(\frac{\omega_p}{v} z\right) K_0\left(\rho \frac{\omega_p}{v}\right), \quad (6)$$

где $K_0\left(\rho \frac{\omega_p}{v}\right)$ – модифицированная функция Бесселя второго рода, z и ρ – продольная и поперечная координаты соответственно. Потенциальную энергию взаимодействия иона решетки с зарядом $Z_2 e$ можно записать в виде

$$U(\rho, z) = Z_2 e \varphi = -\frac{2Z_1 Z_2 e^2}{v} \omega_p \sin\left(\frac{\omega_p}{v} z\right) K_0\left(\rho \frac{\omega_p}{v}\right). \quad (7)$$

Вагер и Джемелл [16] предложили следующую формулу для кильватерного потенциала:

$$\varphi(\rho, z - \omega t) = -\frac{Z_1 e \omega_p}{v} \int_0^\infty \sin\left(\frac{\omega_p}{v} \xi\right) \times \times \left[\rho^2 + (\hbar/mv)^2 + (\xi + z - vt)^2\right]^{-1/2} d\xi. \quad (8)$$

В работе [17] было предложено выражение для кильватерного потенциала, записанное через диэлектрическую проницаемость:

$$\varphi = -\frac{Z_1 e}{\pi v} \int_0^\infty \xi d\xi J_0(\xi \rho) \int_{-\infty}^\infty d\omega \times \times \exp\left(\frac{i\omega(z - vt)}{v}\right) \frac{1}{k^2} \frac{1}{\varepsilon(k, \omega)}, \quad (9)$$

где $\rho = (x^2 + y^2)^{1/2}$ и $k^2 = \xi^2 + \frac{\omega^2}{v^2}$.

Из выражения (9) может быть получена формула Нойфелда и Ричи (7). Если $\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)} = i\pi\delta(\varepsilon(k, \omega))$ [12] и диэлектрическая проницаемость имеет вид (4), то интегрирование по $d\omega$ дает выражение:

$$\begin{aligned} \varphi &= -\frac{Z_1 e}{2v} i \int_0^\infty \xi d\xi J_0(\xi \rho) \omega_p \times \\ &\times \exp\left(\frac{i\omega_p(z - vt)}{v}\right) \frac{1}{\xi^2 + \omega_p^2/v^2} = \\ &= -\frac{Z_1 e}{2v} \omega_p K_0\left(\frac{\omega_p}{v} \rho\right) \sin\left(\frac{\omega_p(z - vt)}{v}\right) \theta(vt - z), \end{aligned} \quad (10)$$

которое совпадает с результатом Нойфелда и Ричи (7).

В частности, на падающую свободную частицу с зарядом $Z_1 e$ в точке vt в момент времени t со сто-

роны кильватерного заряда, созданного той же самой частицей, действует сила $\mathbf{F}(t) = -Z_1 e \text{grad} \phi(\mathbf{v}t, t)$, где $\phi(\mathbf{v}t, t)$ имеет вид:

$$\phi_k(\mathbf{v}t, t) = \int d^3q \int d\omega \phi_k(\mathbf{q}, \omega) \exp(i(\mathbf{q}\mathbf{v} - \omega)t). \quad (11)$$

Фурье-компонента кильватерного потенциала $\phi_k(\mathbf{q}, \omega)$ связана с фурье-компонентой кильватерного заряда $\rho_k(\mathbf{q}, \omega)$ соотношением

$$\left(q - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(q, \omega)\right) \phi_k(\mathbf{q}, \omega) = 4\pi \rho_k(\mathbf{q}, \omega) = 4\pi \rho(\mathbf{q}, \omega) \left\{ \frac{1}{\varepsilon(q, \omega)} - 1 \right\}. \quad (12)$$

В частности, для равномерно движущегося со скоростью $\mathbf{v}$ заряда Ze фурье-образ плотности кильватерного заряда имеет вид:

$$\rho_k(\mathbf{q}, \omega) = \frac{Ze}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \mathbf{q}\mathbf{v}) \left\{ \frac{1}{\varepsilon(q, \omega)} - 1 \right\}. \quad (13)$$

Таким образом, потери энергии движущейся частицей на единице пути определяются работой, производимой силой торможения $\mathbf{F} = e\mathbf{E}_k$, которая действует на частицу со стороны создаваемого ею в среде электромагнитного поля (кильватерного потенциала) [12, 13]:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dz} &= \frac{\mathbf{v}\mathbf{F}}{v} = \frac{Z_1 e}{v} (e\mathbf{E}_k) = -\frac{Z_1^2 e^2 4\pi n_e}{mv^2} \ln \left(\frac{v q_{\max}}{\omega_p} \right) = \\ &= -\frac{Z_1^2 e^2 2\pi n_e}{E} \ln \left(\frac{v q_{\max}}{\omega_p} \right). \end{aligned} \quad (14)$$

Следует подчеркнуть, что потеря энергии зарядом на поляризацию среды не зависит от знака заряда и обратно пропорциональна его энергии.

РАСПЫЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ КИЛЬВАТЕРНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Рассмотрим теперь воздействие кильватерного потенциала на ионы (атомы) матрицы решетки. Для электрона (иона), движущегося в металле, экранирование и кильватерный эффект [13] хорошо описываются выражением (9). Для иона (атома) вещества мишени вероятность перехода в единицу времени (в единице объема) в первом приближении теории возмущений [18]:

$$dP_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle \Phi_f^* | W | \Phi_i \right\rangle \right|^2 \frac{mk_f d\Omega}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (15)$$

где матричный элемент определяется интегралом

$$\begin{aligned} \left\langle \Phi_f^* | W | \Phi_i \right\rangle &= \int \phi_f^*(\xi) W(\mathbf{r}, \xi) \phi_i(\xi) d\xi \times \\ &\times \exp(i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \end{aligned}$$

Здесь $W(\mathbf{r}, \xi) = -\text{Im} \frac{Z_1 e}{2v} \omega_p K_0 \left(\frac{\omega_p}{v} \rho \right) \left(\frac{\omega_p(z - v\xi)}{v} \right) -$ оператор взаимодействия (7); $\phi_f(\xi)$ и $\phi_i(\xi)$ – волновые функции конечного и начального состояний иона в решетке. Интеграл по $d\xi$ имеет вид:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \exp \left(i\varepsilon_b \xi + i \frac{p_i^2}{2m} \xi \right) \exp \left(-i\omega_p \xi - i \frac{p_f^2}{2m} \xi \right) d\xi = \\ = 1/2 \delta \left(\omega_p + \frac{p_f^2}{2m} - \varepsilon_b + \frac{p_i^2}{2m} \right), \end{aligned} \quad (16)$$

где ε_b – энергия связи иона в решетке материала.

Эффективное сечение (упругого и неупругого) рассеяния в первом борновском приближении может быть записано в следующем виде [19]:

$$d\sigma_{fi}^{(\text{Bohr})} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{p_f}{p_i} \left| \left\langle \Phi_f^* | W | \Phi_i \right\rangle \right|^2 d\Omega, \quad (17)$$

где $p_f = \sqrt{p_i^2 + 2m(\omega_p - \varepsilon_b)}$.

При вычислении полного сечения воспользуемся квазиклассическим выражением для оптической теоремы [20]:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{tot}} &= 4\pi \int_0^\infty \rho d\rho \left\{ 1 - \cos \left[\frac{1}{\hbar v} \int_{-\infty}^\infty U(\sqrt{\rho^2 + z^2}) dz \right] \right\} \approx \\ &\approx 2\pi \int_0^\infty \rho d\rho \frac{1}{(\hbar v)^2} \left[\int_{-\infty}^\infty U(\sqrt{\rho^2 + z^2}) dz \right]^2. \end{aligned} \quad (18)$$

Используя для потенциала взаимодействия выражение (7):

$$U(\rho, z) = Z_2 e \phi = -\frac{2Z_1 Z_2 e^2}{v} \omega_p \sin \left(\frac{\omega_p}{v} z \right) K_0 \left(\rho \frac{\omega_p}{v} \right),$$

после введения безразмерных переменных интегрирования, получаем:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{tot}} &\approx \frac{\pi}{2} \frac{1}{(\hbar\omega_p)^2} Z_1^2 Z_2^2 e^4 \times \\ &\times \int_0^\infty x dx \left(\int_0^\infty K_0(\sqrt{x^2 + \xi^2}) \sin \xi d\xi \right)^2. \end{aligned} \quad (19)$$

Таким образом, с точностью до численного множителя полное сечение распыления пропорционально:

$$\sigma_{\text{tot}} \sim \frac{1}{(\hbar\omega_p)^2} Z_1^2 Z_2^2 e^4 \theta(\hbar\omega_p - \varepsilon_b). \quad (20)$$

Из полученного выражения следует, что результат распыления не зависит от знака заряда и массы падающей частицы (электрона или иона).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства “ПРИОРИТЕТ-2030”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Megyeri D., Kohuta A., Geretovszky Z. // J. Aerosol Sci. 2021. V. 154. P. 105758.
2. Загайнов В.А., Максименко В.В., Калашников Н.П., Аграновский И.Е., Чаусов В.Д., Загайнов Д.К. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 7. С. 27.
3. Niedbalski J. // Rev. Sci. Instrum. 2003. V. 74. Iss. 7. P. 3520.
4. Li M.-W., Hu Zh., Wang X.-Zh. et al. // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. Iss. 1. P. 283.
5. Warburg E. // Ueber die Spitzenentladung Wied. Ann. 1899. V. 67. P. 69.
6. Chang J.-Sh., Lawless P.A., Yamamoto T. // IEEE Transactions Plasma Sci. 1991. V. 19. № 6.
7. Вартамян Т.А. Основы физики металлических наноструктур. СПб: НИУ ИТМО, 2013. 133 с.
8. Курнаев В.А., Протасов Ю.С., Цветков И.В. Введение в пучковую электронику. М.: МИФИ, 2008. 452 с.
9. Goldman M., Goldman A., Sigmond R.S. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 9. P. 1353.
10. Petrov A.A., Amirov R.H., Samoylov I.S. // IEEE Transactions Plasma Sci. 2009. V. 37. № 7.
11. Оцуки Е.-Х. Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами. М.: Мир, 1985. 280 с.
12. Рязанов М.И. Введение в электродинамику конденсированного вещества. М.: Физматлит, 2002. 320 с.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. Т. VIII. М.: Наука. ГРФМЛ, 1992. 664 с.
14. Силин В.П., Рухадзе А.А. Электромагнитные свойства плазмы и плазмоподобных сред. М.: ГосАтомиздат, 1961. 244 с.
15. Neufeld J., Ritchie R.H. // Phys. Rev. 1979. V. 98. P. 1632.
16. Vager Z., Gemmel D.S. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. P. 1352.
17. Echenique P.M., Ritchie R., Brandt W. // Physical Rev. B. 1976. V. 14. P. 4808.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Т. III. М.: Наука. ГРФМЛ, 1989. 768 с.
19. Киммель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука. ГРФМЛ, 1978. 792 с.
20. Kalashnikov N. Coherent Interactions of Charged Particles in Single Crystals. Scattering and Radiative Processes in Single Crystals. Harwood Academic Publishers, 1988. 328 p.

Sputtering of Metal Atoms with the Wake Potential Excited by an Electron Beam

N. P. Kalashnikov^{1, *}

¹National Research Nuclear University (NRNU MEPhI), Moscow, 115409 Russia

*e-mail: kalash@mephi.ru

The process of metal atoms sputtering during a corona discharge is considered. When an electron moves in a medium at some velocity, charge screening occurs with a delay in space and time, which leads to the emergence of a wake potential. The excited oscillations of the wake charge lead to the appearance of additional forces. The energy loss of a moving particle per unit path is determined by the work produced of the deceleration force that acts on the particle from the side of the wake potential it creates in the medium. The paper considers the effect of the wake potential on the ions (atoms) sputtering of the lattice matrix. A well-known expression is used for the wake potential excited by a charged particle moving with energy, greater than the Fermi energy. An expression for the sputtering cross-section of metal atoms under the action of the wake potential excited by the electron beam is obtained. It is shown that the result of sputtering does not depend on the charge sign of the incident particle (electron or ion).

Keywords: corona discharge, nanoparticles, metal surface, inelastic scattering, polarizing energy losses, wake potential.

УДК 538.95

СОСТАВ И СТРУКТУРА ГЦК-СТРУКТУРИРОВАННЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

© 2023 г. В. В. Углов^а, *, И. А. Иванов^б, С. В. Злоцкий^а, Н. А. Степанюк^а,
А. Е. Рыскулов^б, А. Л. Козловский^б, А. Е. Курахмедов^б, М. В. Колобердин^б,
А. Д. Сапар^б, Е. О. Унгарбаев^б, К. Джин^с

^аБелорусский государственный университет, Минск, 220030 Беларусь

^бИнститут ядерной физики МЭ РК, Нур-Султан, 010008 Казахстан

^сПекинский технологический институт, Пекин, 100811 Китай

*e-mail: uglov@bsu.by

Поступила в редакцию 14.07.2022 г.

После доработки 28.09.2022 г.

Принята к публикации 28.09.2022 г.

Объемные образцы высокоэнтروпийных сплавов CoCrFeNi и CoCrFeMnNi, изготовленные методом дуговой плавки (из порошка чистоты до 99.97%, аргонная атмосфера) с последующими отжигами (1150°C, 24 и 72 ч) и холодной прокаткой (85% уменьшения толщины) были облучены ионами He²⁺ (энергия 40 кэВ, флуенс 2×10^{17} см⁻²). Образцы CoCrFeNi и CoCrFeMnNi представляют собой твердые растворы замещения с близким к эквиаtomному составу и однородным распределением элементов по глубине сплавов. Они имеют крупнозернистую структуру с размером зерен около 80 мкм для CoCrFeNi и 100 мкм для CoCrFeMnNi сплавов. Выявлено, что микроструктура поверхности, фазовый и элементный состав высокоэнтропийных сплавов устойчивы к облучению. Не обнаружено следов радиационной эрозии и изменений в элементном и фазовом составе сплавов. В сплавах происходит рост плотности дислокаций, что приводит к уменьшению размера областей когерентного рассеяния, а также формируются гелиевые пузыри, приводящие к росту сжимающих макронапряжений. Выявлено, что в облученных сплавах CoCrFeNi преобладают растягивающие микронапряжения, а в сплавах CoCrFeMnNi сжимающие. Установлено, что высокоэнтропийные сплавы CoCrFeMnNi, обладающие более сложным составом, являются более устойчивым к радиационным повреждениям.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, облучение ионами, радиационное дефектообразование, микронапряжения, макронапряжения, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.31857/S1028096023040210, EDN: JGQRSC

ВВЕДЕНИЕ

Современные вызовы, стоящие перед научно-технологической частью ядерной энергетики, сосредоточены в значительной степени вокруг повышения КПД ядерных энергетических установок путем увеличения их рабочих температур [1–3]. Классические материалы, такие как стали аустенитного класса, никелевые и иные металлические сплавы с основой из одного или двух элементов, претерпевают при повышенных температурах фазовые превращения и распады твердых растворов, корродируют при контакте с жидкими теплоносителями и многими газами, распухают при высоких дозах нейтронного облучения [2, 3]. Также в подобных условиях они склонны к охрупчиванию и потере эксплуатационных свойств. Для разрешения указанных проблем необходима

разработка новых материалов, так как текущие конструкционные материалы ядерных установок не способны к длительной эксплуатации в химически агрессивных средах при повышенных температурах. Достижение данной цели также даст толчок развитию реактивных силовых установок и элементов аэрокосмических аппаратов [1–4].

Одним из наиболее перспективных классов материалов для решения подобных задач являются высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) [1–7]. Они привлекают внимание ученых всего мира, а пионерскими в данной области признаны работы команд Кантора и Сенькова [8, 9].

ВЭС обладают структурой, отличной от большинства известных гомогенных сплавов: ее не всегда можно представить как решетку твердого раствора на базе решетки одного элемента в связи с

высокой степенью беспорядка этой структуры [1, 7]. Повышенная энтропия смешения элементов способствует минимизации величины свободной энергии Гиббса и, таким образом, повышению термодинамической устойчивости ВЭС. С учетом многообразия типов твердых растворов, которые можно создать, теоретически материалы типа ВЭС могут обладать абсолютно любыми свойствами [10, 11].

Стоит отметить и наличие у ВЭС так называемого “эффекта восстановления”, упоминаемого авторами многих работ по радиационной стойкости данных сплавов [12, 15]. Этот эффект предполагает возможность в облученных ионами образцах возврата решетки в исходное состояние (до облучения) путем нейтрализации радиационно-индуцированных дефектов. Например, при подборе верного значения рабочей температуры можно добиться постоянного восстановления структуры ВЭС при облучении с помощью “эффекта самовосстановления” прямо в процессе эксплуатации [12–17].

Все вышесказанное делает ВЭС перспективными материалами для применения в ядерных энергетических установках и силовых установках летательных аппаратов [15–19].

ВЭС можно разделить на три основные группы: на основе переходных $3d$ -металлов, на основе тугоплавких металлов и на основе редкоземельных элементов. Самыми экономически оправданными и потому наиболее часто рассматриваемыми являются первые две группы сплавов [20]. Никельсодержащие ВЭС с ГЦК-структурой показывают повышенную радиационную стойкость в сравнении со сталями и никелевыми суперметаллами типа инконеля [6]. В то же время причины подобного поведения никельсодержащих ВЭС до сих пор не имеют точного объяснения или описания, чему способствуют противоречивые данные об их свойствах и вероятных эксплуатационных возможностях.

Целью настоящей работы являлось изучение радиационной стойкости ВЭС CoCrFeNi и CoCrFeMnNi , а также механизмов поведения дефектов при облучении альфа-частицами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы сплавов CoCrFeNi и CoCrFeMnNi были получены в Пекинском технологическом институте (Китай) по следующей технологии. Из порошков чистых (до 99.97%) металлов методом дуговой плавки в аргоновой атмосфере высокой чистоты с последующей отливкой в медные кюветы были приготовлены объемные слитки. После их кристаллизации проводили отжиг на протяжении 24 ч при 1150°C с целью сфероидизации и гомогенизации зеренной структуры об-

разцов. В дальнейшем проводили холодную прокатку до уменьшения толщины слитков на 85% и завершающий отжиг при 1150°C в течение 72 ч с целью уменьшения текстуры и напряжений, вызванных прокаткой.

Все образцы имели форму прямоугольных параллелепипедов с линейными размерами $5.0 \times 5.0 \times 1.5$ мм.

Образцы облучали на ионном ускорителе ДЦ-60 в Астанинском филиале Института ядерной физики (Казахстан). Облучение проводили ионами He^{2+} энергией 40 кэВ при флуенсе $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Данный тип ионов возникает в результате взаимодействия нейтронов с атомами вещества с последующим альфа-распадом, что ведет к образованию газовых пузырей, областей повышенных внутренних напряжений, накоплению гелия в материале и, как следствие, к его распуханию.

Анализ морфологии поверхности и элементного состава образцов производился методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на растровом электронном микроскопе ZEISS LEO 1455 VP, изображения получали при величине ускоряющего напряжения 20 кВ.

Элементный состав и распределение элементов по глубине исследовалось методом резерфордовского обратного рассеяния на установке ДЦ-60 при использовании ионов N^{2+} энергией 14 МэВ.

Фазовый анализ образцов производился методом рентгеновской дифракции (рентгенофазовый анализ). Рентгенограммы получали на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV в геометрии параллельного пучка с использованием характеристического рентгеновского излучения CuK_α с длиной волны $\lambda = 0.154179$ нм. Съемку проводили при постоянном вращении образцов со скоростью 30 об./с для исключения влияния текстуры сплавов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты исследования элементного состава сплавов CoCrFeNi и CoCrFeMnNi приведены в табл. 1. Согласно этим данным, состав сплавов является близким к эквиаtomному. Методом резерфордовского обратного рассеяния подтвержден эквиатомный состав образцов, а также выявлено однородное распределение элементов по глубине сплавов.

Исследования элементного состава образцов после облучения ионами He^{2+} не выявил его заметного отклонения от исходного состава. Методом резерфордовского обратного рассеяния также не выявлено изменений в однородном распределении элементов по глубине. При этом распределения элементов не наблюдается именно в приповерх-

Таблица 1. Элементный состав необлученных (н/о) и облученных ионами He^{2+} (40 кэВ , $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) ВЭС CoCrFeNi и CoCrFeMnNi

Образец	Концентрация элементов, ат. %				
	Co	Cr	Fe	Ni	Mn
CoCrFeNi (н/о)	24.8 ± 0.1	25.8 ± 0.1	25.0 ± 0.1	24.4 ± 0.1	—
CoCrFeNi (He^{2+})	24.6 ± 0.3	25.5 ± 0.3	25.5 ± 0.3	24.4 ± 0.3	—
CoCrFeMnNi (н/о)	20.7 ± 0.2	18.9 ± 0.1	20.0 ± 0.2	20.4 ± 0.2	20.0 ± 0.1
CoCrFeMnNi (He^{2+})	19.6 ± 0.2	20.5 ± 0.2	19.8 ± 0.2	20.8 ± 0.2	19.5 ± 0.2

ностном слое, в котором происходит имплантация гелия.

Результаты исследований методом РЭМ образцов CoCrFeNi и CoCrFeMnNi представлены на рис. 1 и 2 соответственно. Очевидно, что сплавы имеют крупнозернистую структуру с размером зерен около 80 мкм для CoCrFeNi и 100 мкм для CoCrFeMnNi (рис. 1а, 2а). У всех образцов зерна имеют правильную полигональную форму со следами двойникования, внесенными холодной прокаткой. После облучения ионами гелия морфология поверхности образцов сохраняется (рис. 1б, 2б), следов эрозии поверхности не заметно, что подтверждает устойчивость структуры их поверхности к облучению ионами гелия.

Результаты проведенного фазового анализа исходных и облученных ионами He^{2+} ВЭС представлены на рис. 3 и 4. Рентгенограммы получены под малым углом падения излучения на образец ($\alpha = 1^\circ$), что соответствует глубине проникновения рентгеновских лучей около 300 нм. Данная глубина, согласно расчетам в программе SRIM [21], соответствует пробегу ионов гелия с энергией 40 кэВ.

Анализ рентгенограмм (рис. 3, 4) показал, что данные ВЭС представляют собой однофазные системы с ГЦК-решеткой.

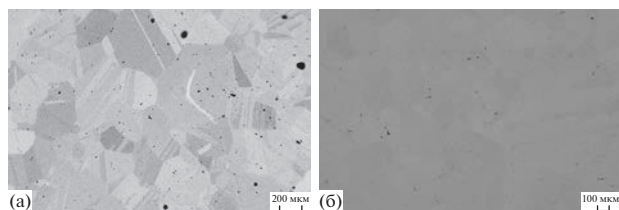
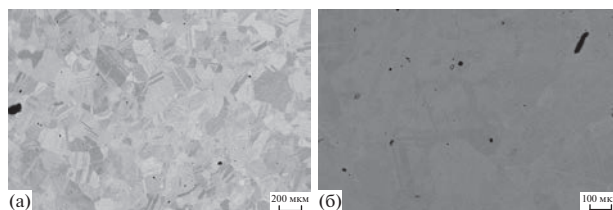
Проведенный анализ сформированных фаз и сравнение угловых положений их дифракционных рефлексов с пиками от чистых металлов с ГЦК-решеткой, входящих в состав сплавов, показал, что пики ВЭС находятся между соответствующими пиками чистых металлов, что свидетельствует о формировании твердых растворов

замещения. Рассчитанный из рентгенограмм период решетки для сплава CoCrFeNi составил $0.3585 \pm 0.0004 \text{ нм}$, а для сплава CoCrFeMnNi — $0.3574 \pm 0.0004 \text{ нм}$.

Анализ рентгенограмм сплавов после облучения ионами гелия (рис. 3, 4) не выявил появлений новых дифракционных пиков или исчезновения существующих, т.е. не произошло распада твердых растворов, следовательно, фазовый состав ВЭС устойчив к облучению. Обнаружена только возникновение дополнительных рефлексов при меньших θ , наложение которых на уже существующие дифракционные пики приводит к наблюдаемой асимметрии пиков, а также смещение дифракционных пиков в сторону меньших значений θ . Асимметрия пиков связана с изменением параметра решетки твердых растворов по глубине в результате облучения ионами гелия. Смещение пиков соответствует увеличению периода решетки на величину $(0.22 \pm 0.01)\%$ для сплава CoCrFeNi и $(0.11 \pm 0.01)\%$ для сплава CoCrFeMnNi по сравнению с необлученными сплавами.

Столбчатые диаграммы значений макро- и микронапряжений в необлученных и облученных образцах, рассчитанных методом $\sin^2\psi$ для ориентации (111) и методом Холла, приведена на рис. 5, 6.

Согласно полученным данным, в необлученных образцах преобладают растягивающие напряжения, вызванные холодной прокаткой в процессе формирования ВЭС. Уровень макронапряжений не превышает 130 МПа, а микронапряжений 1.67 ГПа.

**Рис. 1.** РЭМ-изображение поверхности исходных (а) и облученных ионами He^{2+} (40 кэВ , $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) (б) сплавов CoCrFeNi .**Рис. 2.** РЭМ-изображение поверхности исходных (а) и облученных ионами He^{2+} (40 кэВ , $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) (б) сплавов CoCrFeMnNi .

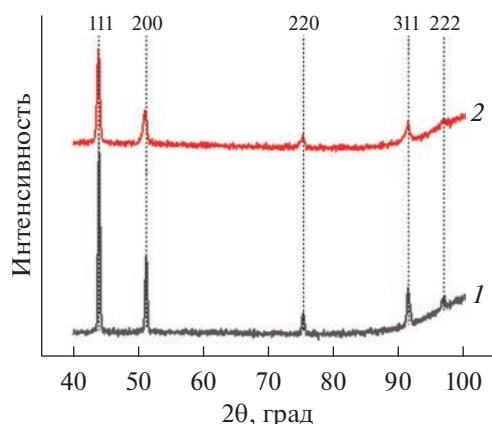


Рис. 3. Рентгенограммы необлученных (1) и облученных ионами He^{2+} (40 кэВ, $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) (2) образцов сплава CoCrFeNi. Цифрами показаны индексы рефлексов.

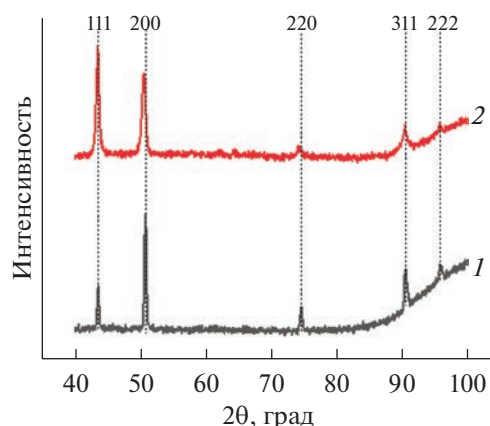


Рис. 4. Рентгенограммы необлученных (1) и облученных ионами He^{2+} (40 кэВ, $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) (2) образцов сплава CoCrFeMnNi. Цифрами показаны индексы рефлексов.

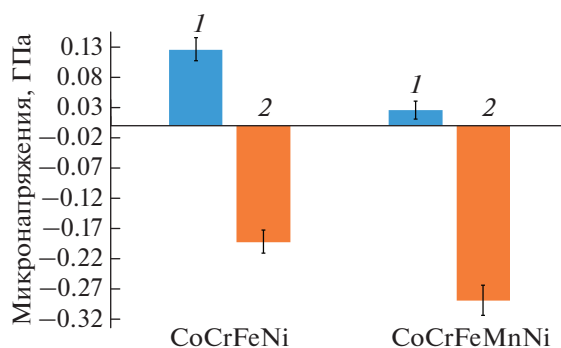


Рис. 5. Диаграмма макронапряжений в необлученных (1) и облученных ионами He^{2+} (40 кэВ, $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) (2) образцах сплавов CoCrFeNi и CoCrFeMnNi.

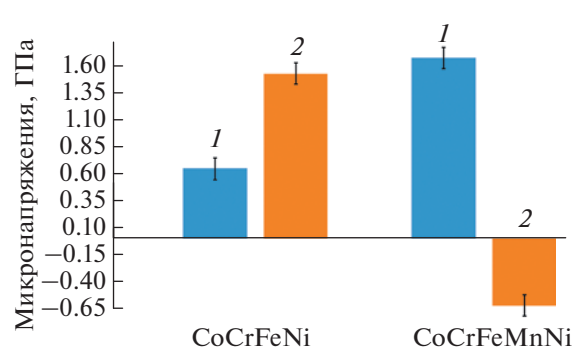


Рис. 6. Диаграмма микронапряжений в необлученных (1) и облученных ионами He^{2+} (40 кэВ, $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) (2) образцах сплавов CoCrFeNi и CoCrFeMnNi.

После облучения ионами гелия сплавы показывают сжимающий характер макронапряжений и их уровень не превышает 288 МПа (рис. 5). В то же время микронапряжения показывают рост растягивающих для сплава CoCrFeNi и сжимающих напряжений для сплава CoCrFeMnNi (рис. 6).

Методом Холла проведена также оценка размеров областей когерентного рассеяния в сплавах CoCrFeNi и CoCrFeMnNi, а также, используя модель дислокационных границ областей когерентного рассеяния, оценена плотность дислокаций в этих сплавах. Результаты оценки плотности дислокаций в ВЭС CoCrFeNi и CoCrFeMnNi представлен на рис. 7. Как видно из рис. 7, облучение сплавов ионами гелия приводит к значительному росту в них плотности дислокаций.

ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный, фазовый состав и структура рассматриваемых ВЭСов CoCrFeNi и CoCrFeMnNi

являются устойчивыми к облучению ионами гелия (40 кэВ, $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$), не обнаружено формирования новых фаз или эрозии поверхности. Таким образом, основные изменения, полученные в результате облучения образцов, связаны с образованием и взаимодействием точечных дефектов, а также формированием и перераспределением напряжений в сплавах.

Как было выявлено, в необлученных образцах присутствовали растягивающие макронапряжения, вероятно внесенные сжатием на этапе холодной прокатки. После облучения под влиянием радиационных дефектов и образованием пузырьков гелия, вызванных имплантацией ионов гелия, происходит формирование сжимающих макронапряжений.

В процессе облучения ионами гелия в сплавах возникают вакансии, междоузельные атомы, кластеры из атомов гелия и вакансий (гелий-вакансионные). С ростом дозы облучения кластеры формируют наноразмерные гелиевые пузыри, и

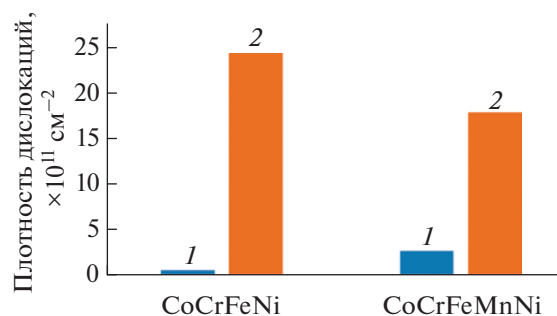


Рис. 7. Диаграмма плотности дислокаций в необлученных (1) и облученных ионами He²⁺ (40 кэВ, $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) (2) сплавах CoCrFeNi и CoCrFeMnNi.

дальнейшее облучение приводит к росту плотности распределения и размеров этих пузырей. Формирование вакансий способствует росту уровня растягивающих микронапряжений, а образование междоузельных атомов, междоузельных дислокаций и гелиевых пузырей – сжимающих микронапряжений. Для ВЭС характерно подавление диффузии радиационных дефектов, приводящее их частичному уничтожению, вследствие чего формируются пузырьки с высокой плотностью распределения гелия и малым размером в сравнении с другими материалами, облученными при аналогичных условиях [1, 17, 22]. В нашем случае формирование гелиевых пузырей приводит к росту уровня сжимающих напряжений в ВЭС. Следует отметить, что относительное изменение уровня напряжений для сплавов CoCrFeNi и CoCrFeMnNi совпадает (рис. 6). Однако разный характер поведения микронапряжений при облучении свидетельствует, что в сплаве CoCrFeNi большее влияние оказывают вакансии на дефектообразование, а сплаве CoCrFeMnNi – образования гелий-вакансионных кластеров и пузырьков.

Некоторым критерием радиационной стойкости ВЭС CoCrFeNi и CoCrFeMnNi, т.е. того, как эффективно сплав подавляет образование радиационных дефектов, может служить сравнение плотности дислокаций (рис. 7). Для сплава CoCrFeMnNi выявлен меньший рост плотности дислокаций по сравнению со сплавом CoCrFeNi, что наряду с большим, чем для CoCrFeMnNi, значением относительного увеличения периода решетки, указывает на большую устойчивость ВЭС CoCrFeMnNi к радиационному дефектообразованию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом дуговой плавки в аргоновой атмосфере с последующими отжигом и холодной прокаткой созданы объемные сплавы на основе однофазных твердых растворов (Co,Cr,Fe,Ni) и

(Co,Cr,Fe,Mn,Ni) с ГЦК-решеткой, крупнозернистой структурой и однородным распределением элементов по поверхности и глубине. В сплавах наблюдали двойникование и растягивающие микро- и макронапряжения, появление которых связано с механической обработкой материалов на этапе изготовления.

Обнаружено, что облучение ВЭС ионами He²⁺ энергией 40 кэВ при флуенсе $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ не приводит к изменению элементного и фазового состава, а также к эрозии поверхности образцов. В сплавах происходит рост плотности дислокаций, что приводит к уменьшению размера областей когерентного рассеяния, а также формируются гелиевые пузыри, приводящие к росту сжимающих микронапряжений. Выявлено, что в облученных сплавах CoCrFeNi преобладают растягивающие микронапряжения, а в сплавах CoCrFeMnNi сжимающие.

Установлено, что ВЭС CoCrFeMnNi, обладающие более сложным составом, являются более устойчивым к радиационным повреждениям.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование профинансировано в рамках государственной программы научных исследований “Энергетические и ядерные процессы и технологии” Республики Беларусь (подпрограмма “Энергетические процессы и технологии”, задание 2.1.03.2 “Жаропрочные высокоэнтропийные сплавы, устойчивые к экстремальным энергетическим воздействиям”) и Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP14872199).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y. // *Materials Today*. 2016. V. 19. P. 349. <https://www.doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.026>
2. Manzoni A.M., Glatzel U. // *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*. 2020. V. 2. P. 441. <https://www.doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11774-6>
3. Li W., Xie D., Li D., Zhang Y., Gao Y., Liaw P.K. // *Prog. Mater. Sci.* 2021. V. 118. P. 100777. <https://www.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100777>
4. Son S., Kim S., Kwak J., Gu G.H., Hwang D.S., Kim Y.T., Kim H.S. // *Mater. Lett.* 2021. V. 300. P. 130130. <https://www.doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.01.141>
5. Yu P.F., Zhang L.J., Cheng H., Zhang H., Ma M.Z., Li Y.C., Li G., Liaw P.K., Liu R.P. // *Intermetallics*. 2016. V. 70. P. 82. <https://www.doi.org/10.1016/j.intermet.2015.11.005>
6. Koval N.E., Juaristi J.I., Muiño R.D., Alducin M. // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 127. P. 145102. <https://www.doi.org/10.1063/1.5142239>
7. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. // *Prog. Mater. Sci.* 2014. V. 6. P. 1. <https://www.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>

8. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. // Mater. Sci. Eng. 2020. V. 375. P. 213.
<https://www.doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
9. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodward C.F. // J. Alloys Compounds. 2011. V. 509. P. 6043.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.171>
10. Karati A., Guruvadyathri K., Hariharan V.S., Murty B.S. // Scripta Materialia. 2019. V. 162. P. 465.
<https://www.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.12.017>
11. Pacheco V., Lindwall G., Karlsson D., Cedervall J., Fritze S., Ek G., Berastegui P., Sahlberg M., Jansson U. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 811.
<https://www.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02957>
12. Xia S. Q., Wang Z., Yang T., Zhang Y. // J. Iron Steel Res. 2015. V. 22. P. 879.
[https://www.doi.org/10.1016/S1006-706X\(15\)30084-4](https://www.doi.org/10.1016/S1006-706X(15)30084-4)
13. Jones N.G., Owen L.R. // Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys. 2020. V. 2. P. 393.
<https://www.doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.12124-1>
14. Tian Y., Li L., Li J., Yang Y., Li S., Qin G. // Adv. Engineering Mater. 2021. V. 23. P. 2001514.
<https://www.doi.org/10.1002/adem.202001514>
15. Lu Y., Huang H., Gao X., Ren C., Gao J., Zhang H., Zheng S., Jin Q., Zhao Y., Chenyang L., Wang T., Li T. // J. Mater. Sci. Technol. 2018. V. 35. P. 369.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.034>
16. Song H., Ma Q., Zhang W., Tian F. // J. Alloys Compounds. 2021. V. 885. P. 160944.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160944>
17. Zhang Z., Han E.H., Xiang C. // Corrosion Sci. 2021. V. 191. P. 109742.
<https://www.doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109742>
18. Murty B.S., Yeh J.-W., Ranganathan S. High-Entropy Alloy, 1st ed. Butterworth-Heinemann, 2014. 218 p.
19. Lee C., Chou Y., Kim G., Song G., Gao M.C., Zhang C., Chen W., Poplawsky J., Chou Y.C., Choo H., Liaw P.K. // Adv. Mater. 2020. V. 32. P. 2004029.
<https://www.doi.org/10.1002/adma.202004029>
20. Розачев А.С. // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 8. С. 807.
<https://www.doi.org/10.31857/S0015323020080094>
21. <http://www.srim.org/>
22. Zhang Z., Armstrong D.E.J., Grant P.S. // Prog. Mater. Sci. 2022. V. 123. P. 100807.
<https://www.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100807>

Composition and Structure of FCC-Structured High Entropy Alloys, Irradiated with Helium Ions

V. V. Uglov^{1,*}, I. A. Ivanov², S. V. Zlotski¹, N. A. Stepanjuk¹, A. E. Ryskulov², A. L. Kozlovski²,
A. E. Kurahmedov², M. V. Koloberdin², A. D. Sapa², E. O. Ungarbaev², K. Jin³

¹Belarusian State University, Minsk, 220030 Belarus

²Nuclear Physics Institute of ME of the RK, Astana, 010008 Kazakhstan

³Beijing Institute of Technology, Beijing, 100811 China

*e-mail: uglov@bsu.by

In this study bulk samples of high-entropy alloys CoCrFeNi and CoCrFeMnNi, fabricated by arc melting (of pure metal powders up to 99.97%, argon atmosphere) followed by annealing (1150°C, 24 and 72 h) and cold rolling (85% decrease in thickness) were irradiated with He²⁺ ions (40 keV, fluence 2×10^{17} cm⁻²). Samples of CoCrFeNi and CoCrFeMnNi are substitutional solid solutions with a close to equiatomic composition and a uniform distribution of elements over the depth of the alloys. They have a coarse grain structure with a grain size of about 80 μm for CoCrFeNi and 100 μm for CoCrFeMnNi alloys. It was revealed that the surface microstructure, phase and elemental composition of high-entropy alloys are resistant to irradiation. No traces of radiation erosion and changes in the elemental and phase composition of the alloys were found. In alloys, the dislocation density increases, which leads to a decrease in the size of coherent scattering regions, and helium bubbles are also formed, leading to an increase in compressive macrostresses. It was found that tensile microstresses prevail in irradiated CoCrFeNi alloys, while compressive stresses prevail in CoCrFeMnNi alloys. It has been found that high-entropy CoCrFeMnNi alloys with a more complex composition are more resistant to radiation damage.

Keywords: high entropy alloys, ion irradiation, radiation defect formation, microstresses, macrostresses, X-ray phase analysis.

УДК 538.97

ФОКУСИРОВАННЫЕ ИОННЫЕ ПУЧКИ И КОМПЛЕМЕНТАРНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ ПРОЦЕССА СЕРЕБРЕНИЯ ДРЕВНИХ РИМСКИХ МОНЕТ

© 2023 г. Е. А. Созонтов^а, *, **, Э. А. Грешников^а, И. Н. Трунькин^а,
А. С. Пахунов^б, Л. И. Говор^а, В. А. Куркин^а

^аНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
Москва, 123182 Россия

^бИнститут археологии РАН, Москва, 117292 Россия

*e-mail: Sozontov_EA@nrcki.ru

**e-mail: esozontov@yahoo.com

Поступила в редакцию 10.07.2022 г.

После доработки 14.09.2022 г.

Принята к публикации 14.09.2022 г.

Исследованы две древнеримские серебряные монеты, датируемые III–IV веком нашей эры. Использован набор современных микро- и неинвазивных аналитических методов: фокусированный ионный пучок, растровая электронная микроскопия, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ, микрорентгенофлуоресцентный анализ, нейтронно-радиационный анализ и другие методы. Результаты исследований показали, что были использованы сплавы Ag–Cu и Ag–Cu–Pb–Sn, распространенные в процветающие годы Римской империи, когда римляне производили сплавы с относительно высоким содержанием серебра для изготовления как внешних слоев, так и внутреннего ядра монет. Процессы поверхностного серебрения применяли в разные периоды кризиса при правлении династии Антонинов. Установлено, что даже во время кризиса римляне производили “антониниан” высокого качества, предпринимая попытку улучшить процедуру серебрения с использованием серебряной амальгамы (Hg–Ag), – ртуть была обнаружена в приповерхностном серебряном слое монет. Также выявлена пористая морфология поверхности монеты, что может быть результатом неконтролируемого процесса нагрева и удаления ртути посредством кипения.

Ключевые слова: ионный пучок, древние римские монеты, рентгеновская флуоресценция, растровая электронная микроскопия, серебрение, нейтронно-радиационный анализ, амальгама.

DOI: 10.31857/S1028096023040180, **EDN:** JMJNQ

ВВЕДЕНИЕ

Быстро растет число инновационных аналитических методов, которые постоянно совершенствуются и оптимизируются для анализа объектов культурного наследия [1, 2]. Методы рентгеновского флуоресцентного анализа, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, синхротронной и нейтронной радиографии и томографии широко используются при изучении объектов культурного наследия фактически с начала коммерческих продаж аналитического оборудования, на основе которого они реализуются.

В настоящей работе применен междисциплинарный подход для исследования объектов культурного наследия, использованы комплементарные аналитические методы, преимущественно неразрушающие. Целью работы было комплексное исследование двух римских монет эпохи

империи, предположительно династии Северов, происходящих из сборов подъемного археологического материала Института археологии РАН с территории Таманского полуострова. В задачи исследования входило установление химического (элементного) состава монет, реконструирование древних технологических приемов их изготовления с использованием технологической базы НИЦ “Курчатовский институт”. Полученные результаты могут быть представлены для сравнения с имеющимися в распоряжении научного сообщества базами данных о римских монетах.

Античная (особенно римской чеканки) монета как исторический источник может нести в себе очень ценную для ученого-историка и нумизмата информацию (о месте и времени чеканки, о денежной весовой системе, о торговых связях, экономике). Ответы на многие вопросы могут быть получены только при помощи естественнонауч-



Рис. 1. Фотографии исследуемых древнеримских монет 1 (а, б) и 2 (в, г): а, в — аверс; б, г — реверс. Масса монеты 1 — 2,68 г, монеты 2 — 2,11 г. (фотографии выполнены А.С. Пахуновым, Институт археологии РАН).

ных методов. Например, в истории римской чеканки засвидетельствованы многочисленные факты эмиссий из низкопробного серебра или просто изготовление плакированных экземпляров. Иногда порчу металла осуществляли не только фальшивомонетчики, но и государство. Римские органы власти изредка (в период кризисов) шли на это из-за нехватки серебра и постоянно увеличивающихся расходов на содержание армии и чиновников.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами изучения были образцы двух, предположительно серебряных, римских монет (монета 1, монета 2) [3, 4], относящихся примерно к временам правления императоров Галерия (293–311 гг.) и Галлиена (253–259 гг.) соответственно (рис. 1). Изучаемые монеты найдены в ходе работ Патрейской экспедиции ИА РАН под руководством А.П. Абрамова в 2002 г. (пос. Гаркуша Темрюкского р-на Краснодарского края). Монеты предварительно датированы III–IV веками нашей эры (время правления римских императоров из династии Северов). Для исследований был использован комплекс современных микро- и неинвазивных аналитических методов: фокусированный ионный пучок, растровая электронная микроскопия, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ, микрорентгенофлуоресцентный анализ, нейтронно-радиационный анализ и другие методы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нейтронно-радиационный анализ

Широко применяемые методы поверхностного анализа, например, метод рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА), дают информацию о составе только приповерхностного тонкого слоя объекта. Для определения интегрального элементного состава монет необходимо использовать методы, обладающие большой проникающей способностью. Одним из таких методов является нейтронно-радиационный анализ с использованием быстрых нейтронов реактора, разработанный ранее в Институте атомной энергии им. И.В. Курчатова [5]. Этот метод основан на измерениях индивидуальных гамма-спектров, излучаемых в реакции ($n, n'\gamma$) неупругого рассеяния быстрых нейтронов на ядрах изучаемого образца.

В настоящей работе для определения интегрального элементного состава двух древнеримских монет был использован нейтронно-радиационный анализ на быстрых нейтронах реактора ИР-8. Высокая проникающая способность гамма-излучения и быстрых нейтронов в реакции ($n, n'\gamma$) неупругого рассеяния позволяет определять интегральный относительный элементный состав больших образцов (массой десятки граммов). При отсутствии в образце кислорода и углерода в значительной концентрации, к которым метод практически не чувствителен, может быть определен и абсолютный массовый состав образца. Такое условие соблюдается при исследовании металлических сплавов.

Измерения выполняли на пучке быстрых нейтронов реактора ИР-8. Гамма-спектры измеряли в диапазоне 50 кэВ–3,0 мэВ с помощью Ge-детектора. При расчете относительного содержания элементов важнейшим параметром является относительная интенсивность характеристических гамма-линий каждого элемента в реакции ($n, n'\gamma$) с быстрыми нейтронами реактора. Их значения были взяты из [6] и новых, более точных дополнительных измерений эталонных образцов, содержащих определенное количество атомов Ag, Cu, Fe, Zn, Sn, Pb, Si и Cl. Полученные методом нейтронно-радиационного анализа массовое содержание элементов или пороги их определения в монетах представлены в табл. 1.

Сопоставление результатов, полученных с помощью нейтронно-радиационного анализа и РФА [7], подтверждает слоистую структуру монет — бедный серебром сердечник, покрытый тонким слоем с высоким содержанием этого металла (~60% в обеих монетах по данным РФА). Присутствие в монете 2 помимо меди и серебра таких элементов, как Sn, Pb, говорит об использовании при изготовлении сердечника сплава Cu–Sn–Pb–Ag. Более того, содержание серебра и масса его в одной монете (монета 2) составляют 11,4% и

Таблица 1. Массовое содержание элементов или пороги их определения в исследуемых монетах 1, 2, полученные методом нейтронно-радиационного анализа (приведена энергия характеристических гамма-линий элементов)

Элементы	Энергия, кэВ	Монета 1, мас. %	Монета 2, мас. %
Cu	962.0	53.8(11)	80.8(16)
Ag	550.6	44.6(14)	11.4(4)
Si	1778.8	0.25(6)	3.52(14)
P	1266.1	≤0.05	≤0.06
S	2230.2	≤0.08	≤0.06
Cl	1219.5	≤0.15	0.6(3)
Fe	846.8	0.10(5)	0.09(4)
Zn	1039.2	≤0.09	≤0.17
As	264.6	0.21(7)	≤0.05
Cd	558.0	1.00(10)	≤0.07
In	933.8	≤0.23	≤0.10
Sn	1171.3	≤0.12	2.80(22)
Sb	909.8	≤0.29	≤0.3
W	903.2	≤0.45	≤0.5
Ir	129.4	≤0.09	≤0.10
Au	547.6	≤0.44	≤0.5
Hg	368.0	≤0.13	≤0.14
Pb	569.6	≤0.44	0.8(5)
Bi	1609.0	≤0.21	≤0.21

0.24 г. соответственно, что хорошо укладывается в существующую систематику [8] и соответствует 260–263 гг., т.е. времени правления императора Галлиена. Монета 1 выходит за рамки этой систематики, что не позволяет сделать определенное заключение о ее происхождении.

Фокусированный ионный пучок—растровая электронная микроскопия—энергодисперсионный рентгеновский микроанализ

Для анализа элементного состава и его изменения по глубине исследуемых монет, а также измерения толщины поверхностных слоев фокусированным пучком ионов Ga^+ при ускоряющем напряжении 16 кэВ была вытравлена “шахта”. Исследование среза “шахты” методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа проводили под углом 52° . Для исследования морфологии и элементного состава использовали двухлучевую растровый электронно-ионный микроскоп VERSA 3D (ThermoFisher Scientific, США), оснащенный энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором — Si(Li)-детектором (EDAX, США). Микроскоп оснащен газовыми инжекционными системами для осажде-

ния Pt, W и C. Для предотвращения ионного повреждения поверхности образца во время приготовления среза на его поверхность был нанесен защитный слой Pt. Срез приготовлен с помощью фокусированного пучка ионов Ga^+ при ускоряющем напряжении 30 кэВ. На рис. 2 приведены РЭМ-изображения профиля “шахты”, полученной ионным травлением монет 1 и 2. Профили распределения элементного состава по глубине среза “шахты”, полученные методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа монет 1 и 2, приведены на рис. 3. На основании полученных экспериментальных результатов (рис. 2, 3)

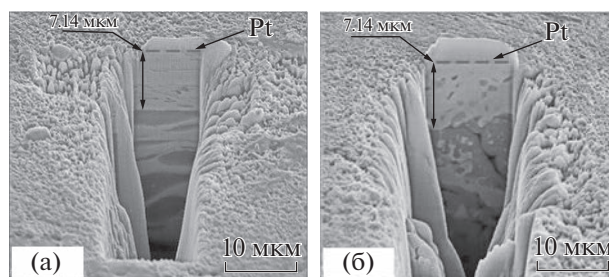


Рис. 2. РЭМ-изображения профилей “шахт”, полученных ионным травлением: а — монета 1; б — монета 2.

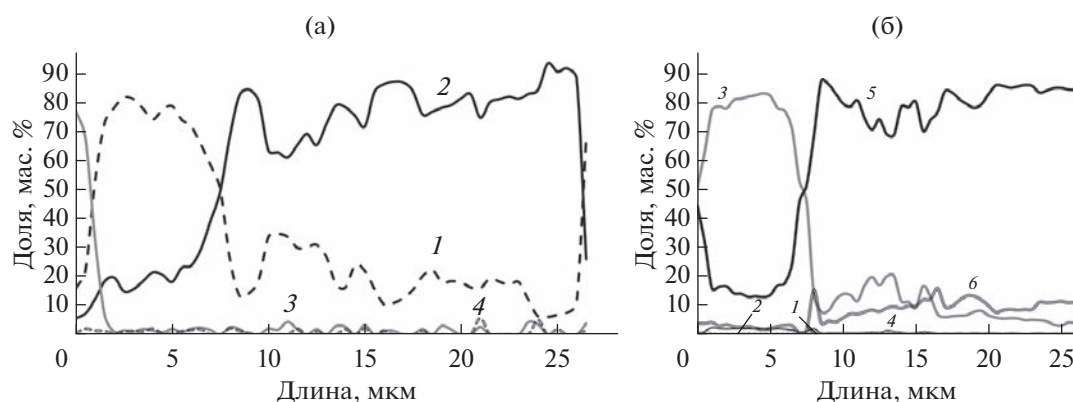


Рис. 3. Профили распределения основных химических элементов по глубине среза “шахты”, полученные методом энергодисперсионного микроанализа, в исследуемых монетах: а – монета 1: Ag (1), Cu (2), Pt – напыление (3), Au (4); б – монета 2: Si (1), Cl (2), Ag (3), Sn (4), Cu (5), Pb (6).

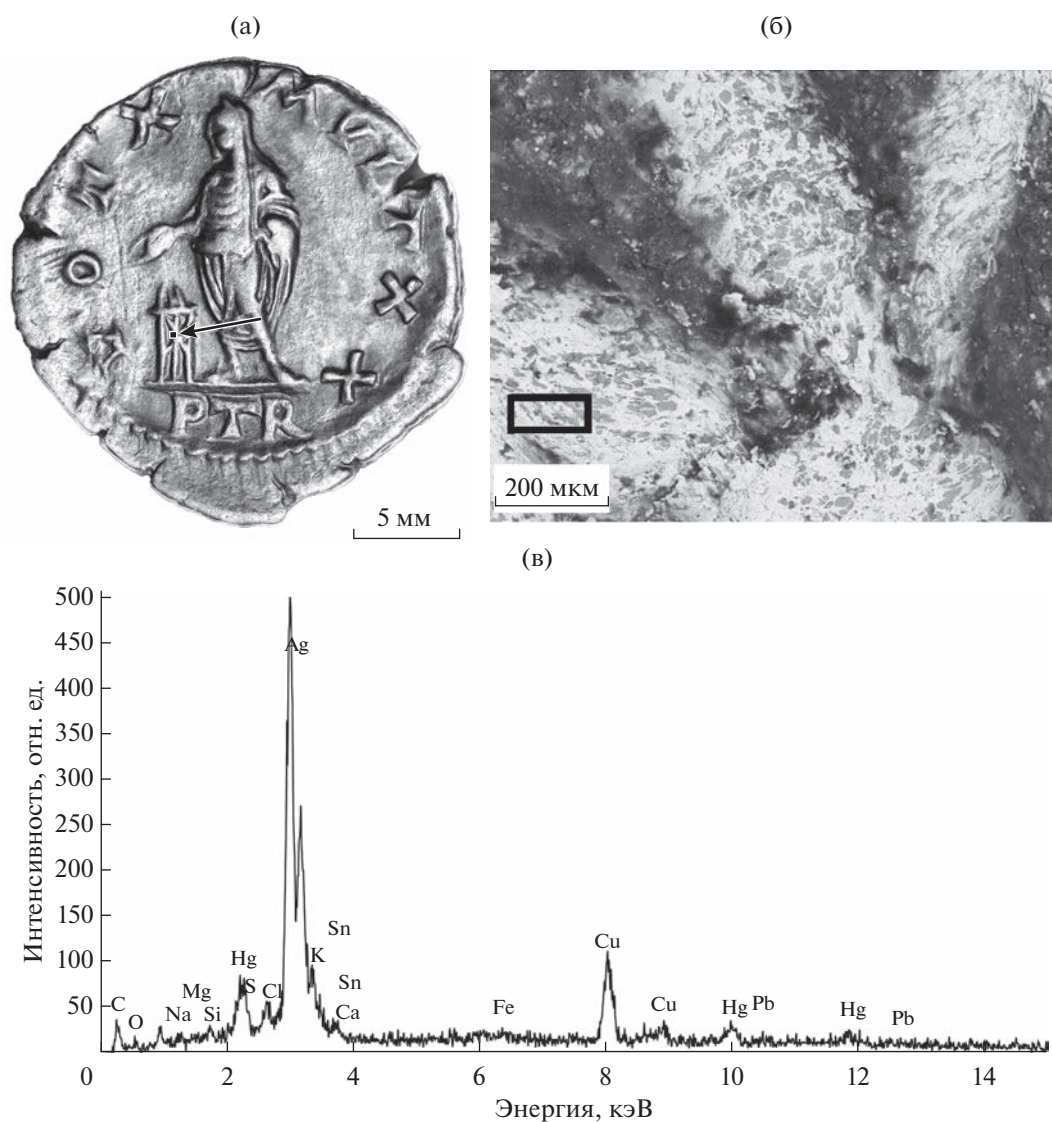


Рис. 4. Результаты измерения методом энергодисперсионного микроанализа элементного состава в локальной области монеты 1: а – фотография с обозначенной стрелкой областью измерений; б – РЭМ-изображение локальной поверхностной области исследуемого образца с обозначением (прямоугольник) области сканирования; в – рентгеновский спектр.

Таблица 2. Элементный состав монеты 1 по данным энергодисперсионного микроанализа (измерение в области “треножника” (рис. 4))

Элементы	мас. %	ат. %
СК	3.3	18.8
OK	1.6	6.9
NaK	1.1	3.4
MgK	0.5	1.5
SiK	0.4	0.9
ClK	1.5	2.9
AgL	50.4	32.4
KK	1.7	3.1
SnL	4.8	2.8
CaK	0.3	0.6
FeK	2.0	2.5
CuK	17.6	19.2
HgL	12.0	4.2
PbL	2.6	0.9

было установлено поверхностное серебряное покрытие толщиной 7–10 мкм.

Предполагаемый процесс серебрения

К 250 г. нашей эры стало обычной практикой производство монет из медного сплава сложного состава (Cu–Sn–Pb–Ag) с посеребренной поверхностью [9]. Обширная литература посвящена способам нанесения покрытий. Возможным методом является использование серебросодержащих паст [10]. Этот метод основан на электрохимической реакции между пастой и металлом, подлежащим нанесению покрытия. Основной компонент пасты представляет собой свежесоздаваемый хлорид серебра. Осаждение амальгамы является еще одним способом, с помощью которого можно производить очень тонкое покрытие. После применения амальгамы Ag–Hg на поверхности объекта, подлежащего осаждению, Hg выпаривают нагреванием, и Ag образует тонкий слой (температура кипения Hg 357°C). Ртуть в древности была в достаточном количестве (например, ее использовали для рафинирования благородных металлов). Метод амальгамирования хорошо известен главным образом позолотой ртутно-золотой амальгамой. Амальгамную позолоту широко использовали в римский период [11]. Создание тонкого серебряного покрытия на поверхности монет в позднеримском периоде подверглось обширным исследованиям. В работах [12, 13] над позднеримской чеканкой предположили, что покрытие формировали путем погружения заготовок в расплавленный хлорид серебра. Хлорид серебра был доступен в древности как

кераргирит (минерал, хлорид серебра класса галогенидов). Но ссылки на этот метод в античной литературе отсутствуют. Анализ методов серебрения приведен также в [14, 15].

На рис. 4 в качестве примера приведены результаты, полученные в работе методом РЭМ и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа локальной поверхностной области монеты 1. Элементный состав монеты 1 (в области “треножника”) (рис. 4) приведен в табл. 2. Следует отметить, что присутствие в экспериментальных данных спектральных линий ртути, содержание которой изменяется примерно от 1.5 до 12 мас. % в зависимости от локализации анализируемой области на поверхности образца, позволяет предположить использование для серебрения “антонинианов” (монета 1, монета 2) процесса амальгамирования серебра. Другим фактором, подтверждающим использование процесса амальгамирования в анализируемых монетах, является развитая пористая морфология поверхности исследуемых монет (рис. 2). Оба наблюдаемых фактора, а именно присутствие Hg на поверхности исследуемых монет и наличие пористой морфологии поверхности, может быть результатом неконтролируемого процесса нагрева и удаления ртути посредством кипения (температура кипения ртути 357°C). Полученные экспериментальные данные хорошо коррелируют с результатами [16].

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено в НИЦ “Курчатовский институт”. Образцы для исследований предоставлены Институтом археологии РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vasiliev A., Kovalchuk M., Yatsishina E. // Crystallogr. Rep. 2016. V. 61. № 6. P. 873.
<https://doi.org/10.1134/S1063774516060183>
2. Artioli G., Scientific Methods and Cultural Heritage: An Introduction to the Application of Materials Science to Archaeometry and Conservation Science. N.Y.: Oxford University Press, 2010.
<https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199548262.001.0001>
3. Зограф А.Н. Античные монеты. МИА. Вып. 16. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 264 с.
4. Мэттингли Г. Монеты Рима, Collector’s Books, 2005. 316 с.
5. Гума В.И., Демидов А.М., Иванов В.А., Миллер В.В. Нейтронно-радиационный анализ. М.: Энергоатомиздат, 1984. 64 с.
6. Демидов А.М., Говор Л.И., Черепанцев Ю.К., Ахмед М.Р., аль-Наджар С., аль-Амили М.А., аль-Ас-сафи Н., Раммо Н. Атлас спектров гамма-излучения от неупругого рассеяния быстрых нейтронов реактора. М.: Атомиздат, 1978. 328 с.
7. Pakhunov A., Greshnikov E., Sozontov E., Trun’kin I., Govor L. // LXXI Int. Conf. “NUCLEUS 2021. Nucle-

- ar Physics and Elementary Particle Physics. Nuclear Physics Technologies". Book of Abstracts / Ed. Kovalenko V.N. and. Andronov E.V. Saint Petersburg, Russia, 20–25 September 2021. P. 351.
8. <http://www.ric.mom.fr/en/info/sysmon#haut>
 9. *Vlachou C., McDonnell J.G., Janaway R.C.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2002. V. 712. P. II9.2.1.
 10. *Anheuser K.* // Materials Issues in Art and Archaeology V / Ed. Vandiver P. et al. Massachusetts: Materials Research Society, 1997. V. 462. P. 127.
 11. *Oddy W.A.* // Gilded Metals. History, Technology and Conservation / Ed. Draymann-Weisser T. London: Archetype Publications Ltd., 2000. P. 1.
 12. *Cope L.H.* The Metallurgical Development of the Roman Imperial Coinage during the First Five Centuries A.D. PhD Thesis, Liverpool Polytechnic, 1974.
 13. *Cope L.H.* // Methods of Chemical and Metallurgical Investigation of Ancient Coinage / Ed. Hall E.T., Metcalf D.M. London: Royal Numismatic Society, 1972. P. 261.
 14. *George N.* // Debasement: Manipulation of Coin Standards in Pre-Modern Monetary Systems / Ed. Butcher K. Oxford: Oxbow Books, 2020. P. 75.
 15. *La Niece S.* // The Antiquaries J. V. 70. Iss. 01. P. 102. <https://doi.org/10.1017/S0003581500070335>
 16. *Domenech-Carbo M-T., Di Turo F., Montoya N., Catalli F., Domenech-Carbo A., De Vito C.*, // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 10676. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28990-x>

Focused Ion Beams and Complementary Techniques for Study of the Silvering of Ancient Roman Coins

E. A. Sozontov^{1, *, **}, E. A. Greshnikov¹, I. N. Trun'kin¹, A. S. Pakhunov², L. I. Govor¹, V. A. Kurkin¹

¹National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

²Institute of Archaeology, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117292 Russia

*e-mail: Sozontov_EA@nrcki.ru

**e-mail: esozontov@yahoo.com

Two ancient Roman silver coins dating back to the 3rd–4th century AD were studied. A set of modern micro- and non-invasive analytical techniques was used: a focused ion beam, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray microanalysis, micro-X-ray fluorescence analysis, neutron radiation analysis, and other methods. The research showed that Ag–Cu and Ag–Cu–Pb–Sn alloys were used, common in the prosperous years of the Roman Empire, when the Romans produced alloys with a relatively high silver content for both outer layers and the inner core of the coins. Surface silvering processes were used during different periods of crisis under the reign of Antoninii. It was established that even during the crisis, the Romans produced high quality "Antoninianus", attempting to improve the silvering procedure using silver amalgam (Hg–Ag) – mercury was detected in the near-surface silver layer of the coins. A porous morphology of the coin surface was also revealed, which might be the result of an uncontrolled heating process and the removal of mercury through boiling.

Keywords: ion beam, ancient Roman coins, X-ray fluorescence, scanning electron microscopy, silvering, neutron radiation analysis, amalgam.