ИССЛЕДОВАНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ НЕЙТРОНОГРАФИИ Отчет по теме 04-4-1121-2015/2020

Шифр темы:	04-4-1121-2015/2020
Лаборатория:	ЛНФ имени И.М.Франка
Отдел:	НЭО НИКС
Направление:	Физика конденсированных сред
Наименование темы:	Исследования конденсированного состояния вещества с
	использованием современных методов нейтронографии
Руководители темы:	Д.П.Козленко, В.Л.Аксенов, А.М.Балагуров,

АННОТАЦИЯ

Исследовательская ядерная установка импульсный высокопоточный реактор ИБР-2 является передовым российским и одним из лучших нейтронных источников импульсного действия в мире. На нем создан и успешно функционирует комплекс нейтронных спектрометров, предназначенных для проведения широкого круга фундаментальных и прикладных исследований конденсированных сред методами рассеяния нейтронов. В 2012 г. после завершения модернизации была возобновлена регулярная работа ИБР-2 на физический эксперимент и реализация программы пользователей комплекса спектрометров реактора. В предыдущие годы комплекс спектрометров ИБР-2 был значительно обновлен, количество установок увеличилось с 11 до 15. Работы по проведению научных исследований с использованием методов рассеяния нейтронов, эксплуатации и развитию комплекса спектрометров реактора ИБР-2 осуществлялись сотрудниками Научноэкспериментального отдела нейтронных исследований конденсированных сред (НЭО НИКС) ЛНФ. Отдельные исследования проводились на базе других нейтронных и синхротронных центров России и за рубежом в рамках существующих соглашений о сотрудничестве и на основании поданных предложений на эксперимент. В рамках работ по модернизации комплекса спектрометров реактора ИБР-2 основными целями являлись: создание окончательной конфигурации нового дифрактометра для исследования микрообразцов ДН-6, многофункционального рефлектометра ГРЭИНС, установки для нейтронной радиографии и томографии, плановая модернизации действующих спектрометров реактора. В настоящем отчете представлены важнейшие результаты научных исследований, проведенных в период 2018-2020 гг. и работ по модернизации комплекса спектрометров реактора ИБР-2.

1. ТЕМА 1121: ЦЕЛИ И ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТ В ПЕРИОД 2018 – 2020 гг.

Основные цели работ по теме состояли в изучении структуры, динамики и микроскопических свойств новых материалов и наносистем, исследование которых актуально для развития современных представлений в области физики конденсированного состояния вещества, наук о материалах, химии, геофизики, инженерных наук, биологии и фармакологии, а также имеющих широкие перспективы применения в современных технологиях в области энергетики, электроники, фармакологии, медицины, методами рассеяния нейтронов и комплементарными методами.

Научная экспериментальная работа сотрудников НЭО НИКС проводилась в основном на базе комплекса спектрометров реактора ИБР-2. Кроме того, отдельные исследования проводились в нейтронных и синхротронных центрах в России и за рубежом, включая стационарные и импульсные источники нейтронов НИЦ КИ, ISIS RAL, ILL, PSI, LLB, FRM-2, HMI, BNC, а также синхротронные источники КИСИ, ESRF и PETRA-III. Научная экспериментальная работа осуществлялась в соответствии с Проблемнотематическим планом ОИЯИ, на основе существующих соглашений о сотрудничестве и принятых предложений на эксперимент.

В работах по модернизации комплекса спектрометров реактора ИБР-2 основное внимание уделено первоприоритетным задачам по созданию окончательной конфигурации нового дифрактометра для исследования микрообразцов ДН-6, многофункционального рефлектометра ГРЭИНС, установки для нейтронной радиографии и томографии, плановой модернизации действующих спектрометров реактора.

В рамках исследований по теме сотрудники отдела НИКС поддерживали широкие связи со многими научными организациями в странах-участницах ОИЯИ, а также других странах. Как правило, сотрудничество оформлялось совместными протоколами или соглашениями. В России наиболее активное сотрудничество велось с близкими по тематике организациями, такими как НИЦ КИ, ПИЯФ, МГУ, ИФМ УрО РАН, ИК РАН, ИЯИ РАН и др. Полный список сотрудничающих с отделом НИКС организаций представлен в Приложении 1.

2. НАУЧНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ОТДЕЛ НЭО НИКС ЛНФ

НЭО НИКС структурно состоит из двух секторов (дифракции и нейтронной оптики) и двух групп (малоуглового рассеяния и неупругого рассеяния) (рис. 1). В свою очередь, сектор дифракции состоит из 4 групп (ФДВР/ФСД, ДН-2, ДН-12, СКАТ/Эпсилон), сектор нейтронной оптики состоит из 3 групп (РЕМУР, РЕФЛЕКС, ГРЭИНС). В составе отдела работают 9 докторов наук, 36 кандидатов наук, 2 лауреата Государственной премии. В 2020 г. в штате отдела состояло 116 сотрудников, из них 37 сотрудников представляли страныучастницы ОИЯИ, 10 - совместители. Из возрастного распределения сотрудников отдела НИКС, представленного на рис. 2, следует, что штат отдела гармонично сочетает опытных ученых и специалистов среднего и молодого возраста.







Рис. 2. Распределение сотрудников НЭОНИКС по возрастам (данные 2020 г.)

За отчетный период работы сотрудников НЭО НИКС регулярно отмечались международными премиями, премиями ОИЯИ и ЛНФ. Молодые сотрудники отдела также получали стипендии имени И.М.Франка и Ф.Л.Шапиро, молодежные гранты ОИЯИ, их

работы многократно отмечались премиями на конференциях молодых ученых ОИЯИ. Список наиболее важных премий, полученных сотрудниками НЭО НИКС за отчетный период, представлен в Приложении 2.

Важным показателем высокого уровня проводимых исследований и актуальности реализуемых научных направлений является большое количество грантов, выполняемых под руководством или при участии сотрудников отдела. Их список представлен в Приложении 3. Всего за отчетный период сотрудниками отдела опубликовано 363 публикации, сделано 347 докладов на конференциях, получено 3 патента на изобретения и 2 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

3. ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ В 2018 – 2020 гг.

Сотрудники отдела НЭО НИКС являются специалистами по проведению нейтронографических исследований конденсированных сред с помощью дифракции нейтронов в поли- и монокристаллах, малоуглового рассеяния нейтронов в веществах с наномасштабными неоднородностями, неупругого некогерентного ядерного и магнитного рассеяния нейтронов, отражения и рассеяния поляризованных нейтронов на границах раздела сред.

Главными направлениями научных исследований, реализация которых осуществлялась сотрудниками НЭО НИКС, являлись:

- Исследование структуры и свойств новых функциональных материалов,
- Исследование структуры и свойств материалов в экстремальных условиях,
- Изучение фундаментальных закономерностей переходных процессов в конденсированных средах,
- Исследование атомной динамики материалов для ядерной энергетики,
- Компьютерное моделирование физико-химических свойств новых кристаллических и наноструктурированных материалов,
- Исследование магнитных свойств слоистых наноструктур,
- Исследование структуры углерод- и кремнийсодержащих наноматериалов,
- Исследование молекулярной динамики наноматериалов,
- Исследование магнитных коллоидных систем в объеме и на границах раздела,
- Структурный анализ полимерных нанодисперсных материалов,
- Исследование надмолекулярной структуры и функциональных характеристик биологических материалов,

4

- Исследования структуры и свойств липидных мембран и липидных комплексов,
- Исследование текстуры и свойств минералов и горных пород, конструкционных материалов,
- Неразрушающий контроль внутренних напряжений в промышленных изделиях и конструкционных материалах,
- Интроскопия внутренней структуры и процессов в промышленных изделиях, горных породах, объектах природного наследия.

Важной особенностью проводимых исследований является их междисциплинарный характер, охватывающий как физику конденсированных сред, так и смежные области – материаловедение, химию, биологию, геологию, инженерные науки.

Ввиду большого объема выполненных за отчетный период научных исследований, далее приведен обзор важнейших научных и методических результатов, полученных за отчетный период и список посвященных им публикаций.

3.1. Структурные исследования новых оксидных, интерметаллических и наноструктурированных материалов

Недавно в условиях экстремального воздействия высоких давлений и температур были синтезирован новый бинарный оксид Mn₂O₃ со структурой перовскита. Уникальность этого материала состоит в том, что в А и В позициях перовскитной структуры (АВО₃) располагаются одноименные ионы марганца. Проведено комплексное исследование структурных, магнитных и сегнетоэлектрических свойств данного материала в области низких температур (рис. 3). Установлено существование двух сложных модулированных антиферромагнитных фаз ($T_{N1} \approx 100$ K, $T_{N2} \approx 50$ K). В АФМ фазе, возникающей при T_{N1} , возникает продольная волна спиновой плотности с вектором распространения $k_1 = (0 \ 0 \ 1/8)$. При температурах $T < T_{N2}$ формируется несоразмерная АФМ фаза с геликоидально и комбинацией циклоидально модулированными компонентами, описывающимися волновых векторов $k_{2-0} = (0 \ 0 \ 1.244), k_{2-1+} = (0 \ 0 \ 1.006), k_{2-1-} = (0 \ 0 \ 0.494), k_{2-2+} = k_{2-2-} = (0 \ 0 \ 0 \ 0.494)$ 0.256). В области T < T_{N2} наблюдалось появление спин-индуцированной спонтанной сегнетоэлектрической поляризации и магнитоэлектрический эффект [1].



Рис. 3. Нейтронные дифракционные спектры (слева) и симметрия модулированных магнитных структур оксида (справа) оксида Mn₂O₃.

Проведено исследование структурных и магнитных свойств модельной квазиодномерной магнитной системы со спиновыми цепочками – оксида Ca₃Co₂O₆ методами нейтронной дифракции и дифракции синхротронного излучения в диапазоне давлений до 6.8 и 32 ГПа, соответственно, и температур 10 – 290 К [2]. При нормальном давлении в данном соединении формируется антиферромагнитное несоразмерное состояние волны спиновой плотности с вектором распространения $q_{sdw} = (0, 0, 1.01)$ и температурой Нееля $T_{\rm N} = 25$ К. В области температур T < 15 К также наблюдалось появление неупорядоченной магнитной фазы, ближний порядок в которой характеризуется магнитной корреляционной длиной $\xi = 128$ Å. При воздействии высокого давления P = 2.1наблюдалось подавление несоразмерной АФМ фазы и появление новой соразмерной АФМ фазы с вектором распространения $q_{caf} = (0.5, -0.5, 1)$ и $T_{NC} = 26$ К (рис. 4). В рамках теории среднего поля проанализировано барическое поведение температуры Кюри для индуцированной давлением АФМ фазы и получено хорошее согласие расчетной величины с экспериментальной $dT_N/dP \approx 0.65$ K/GPa. В рамках существующих теоретических моделей проанализирована роль внутрицепочечных и межцепочечных магнитных взаимодействий в механизме наблюдаемого магнитного фазового перехода.



Рис 4. а) Ромбоэдрическая кристаллическая структура (вверху) и геометрия внутрицепочечных (*J*₁) и межцепочечных (*J*₂, *J*₃) обменных взаимодействий (внизу) в Ca₃Co₂O₆. b) Нейтронные дифракционные спектры Ca₃Co₂O₆, измеренные в диапазоне давлений 0 – 6.8 ГПа, температур 4 – 30 К, и обработанные по методу Ритвельда.

Минерал магнетит Fe₃O₄ является одним из первых магнитных материалов, использующихся человечеством с древних времен, в настоящее время он также находит широкое применение в развитии современных технологий. Магнетит демонстрирует ряд необычных физических явлений, которые активно исследуются на протяжении более ста лет. Недавно было обнаружено аномальное поведение физических свойств магнетита при высоких давлениях в области структурного фазового перехода, происходящего при 20-25 ГПа. Для выяснения природы этого явления проведено исследование магнитных и электронных свойств магнетита с помощью дифракции нейтронов и синхротронной Мессбауэровской спектроскопии на изотопе железа ⁵⁷Fe в диапазоне давлений 0 – 40 ГПа и температур 10 – 300 K [3]. В фазе высокого давления обнаружено ферримагнитное упорядочение, возникающее при температуре $T_{\rm NP} \sim 420$ K и установлена его симметрия. Определена структурная, магнитная и электронная диаграмма магнетита в исследуемом диапазоне термодинамических параметров (рис. 5).



Рис. 5. Слева: нейтронные дифракционные спектры магнетита, измеренные при давлениях до 33 ГПа на дифрактометре ДН-6 в камере высокого давления с алмазными наковальнями и обработанные по методу Ритвельда. Справа: магнитная структура орторомбической фазы высокого давления магнетита (вверху) и структурная, магнитная и электронная фазовая диаграмма магнетита (внизу).

Стали и сплавы на основе железа до настоящего времени являются основными материалами, демонстрирующими впечатляющее конструкционными разнообразие полезных качеств, и, соответственно, они активно изучаются уже на протяжении столетий. В то же время, по крайней мере, некоторые фундаментальные свойства их основного компонента – железа – до сих пор не получили своего общепринятого объяснения. В частности, это касается механизма фазовых переходов между его аллотропными модификациями, α- и γ-фазами. Наиболее часто используемая при теоретическом анализе перестройки атомов при α → γ переходе в железе и сталях модель Бэйна предполагает растяжение ОЦК ячейки вдоль одной из осей 4-го порядка на ~21% и сжатие в ~12%. перпендикулярной на Образуется объемно-центрированная плоскости тетрагональная ячейка, в которой смена осей переводит ее в ГЦК ячейку. Такая перестройка атомов не предполагает их координированные перемещения в отличие от перестройки при кооперативном (мартенситном) переходе. Однако скорость превращения столь велика, что, несмотря на большие деформации, дальний порядок фактически сохраняется на всех стадиях перестройки структуры.

Для получения информации о микроскопических механизмах перестройки атомной структуры технически чистого Fe, впервые использована дифракция нейтронов *in situ* и в реальном времени [4]. Эксперименты проведены на дифрактометре ФДВР с образцами трех типов: мелкокристаллическим порошком Fe, литом Fe, полученном разливом в форму, и литом Fe, прошедшем цикл медленного нагрева до полного превращения в у-фазу и медленного охлаждения до возврата в α-фазу. Цикл нагрева-охлаждения в области температур до 960 °C повторялся трижды. На рис. 6 $\alpha \rightarrow \gamma$ переход показан в виде 2Dраспределений интенсивностей пиков в координатах межплоскостное расстояние – температура (время) для образцов Fe-1 (литой) и Fe-2 (порошок), измеренных при их нагревании с постоянной скоростью $\Delta T/\Delta t \approx 0.5$ °С/мин. В образце Fe-1 γ -фаза появляется только после почти полного исчезновения α-фазы (рис. 6). Разрыв между исчезновением αфазы и образованием у-фазы подтвердился при нагреве всех исследованных литых образцов с точностью до содержания α -фазы в середине области разрыва и его температурной ширины, которые в некоторой степени зависят от скорости нагрева. Для порошка Fe-2 ситуация выглядит радикально другой – изменение содержания фаз происходит синхронно и с пересечением уровня 0.5 в середине интервала времени, соответствующего появлению γ-фазы и исчезновению α-фазы. Как видно (рис. 6), в порошке время от начала уменьшения α-фазы до ее полного исчезновения составляет около 18 минут, а для литого образца это время и, соответственно, температурный интервал почти в 2 раза больше.



Рис. 6. а) 2D представление дифракционных спектров от образцов железа Fe-1 (вверху) и Fe-2 (внизу) при их нагревании. Показана область фазового $\alpha \rightarrow \gamma$ перехода, соответствующая температуре 911°C. Ось температуры (времени) – снизу - вверх, ось межплоскостных расстояний – слева - направо. Исходное состояние – α -Fe, для него указаны пики (110), (200) и (211). Конечное состояние – γ -Fe, для него указаны пики (111), (200), (220) и (311). В обоих случаях температура повышалась линейно со скоростью $\Delta T/\Delta t$ ≈ 0.5 °C/мин. Регистрация дифракционных спектров происходила каждую секунду. b) Зависимости от времени содержания α - и γ -фаз от образцов железа Fe-1 (As cast, ромбы) и Fe-2 (Powder, треугольники) при их нагреве со скоростью 2.2°C/мин. Указаны шкала времени (внизу) и температуры (вверху).

При повторных нагревах литого образца эффект исчезновения брэгговской дифракции сохраняется, но становится менее выраженным Можно предполагать, что сценарий перехода одинаков во всех типах образцов железа, но по каким-то причинам его кинетика различна – медленная при первом нагреве литого железа и слишком быстрая для имеющихся возможностей наблюдения в остальных случаях. Известно, что сохранение дальнего порядка в расположении атомов (и, соответственно, дифракционной картины) не является обязательным условием структурных фазовых переходов. Так, существуют

соединения, испытывающие твердофазную аморфизацию при воздействии высокого давления или температуры. Другим возможным вариантом пропадания дифракции при полиморфном фазовом переходе может быть дробление кристаллитов на кластеры малых размеров (на уровне нанометров) с большой дисперсией параметров элементарной ячейки. Исчезновение дальнего порядка при аллотропном переходе в металле с простой структурой является новым эффектом, который удалось обнаружить благодаря сочетанию дифракции нейтронов очень высокого разрешения и быстрого термо-дифрактометрического сканирования в реальном времени.

На дифрактометре ФДВР продолжены работы по изучению интерметаллидов на основе железа и алюминия, исследовались составы с номинальными композициями Fe-27Al-3Cr, Fe-25Al-9Cr и Fe-25Al-15Cr [5]. Для сплавов типа Fe-25Al возможны три структурные состояния, обозначаемые на фазовых диаграммах как A2, B2 и D0₃. В фазе A2 (*Im3m*) упорядочение отсутствует, атомы Fe и Al с вероятностями 0.75 и 0.25 занимают две возможные позиции. В фазе B2 при максимально возможном упорядочении атомы Fe полностью заполняют одну из двух возможных позиций в группе *Pm-3m*, а во второй позиции Fe и Al находятся в равных количествах. В фазе D0₃ возможно почти полное упорядочение в пространственной группе *Fm-3m*. Состояния D0₃, B2 и A2 можно условно назваться как полностью упорядоченная, частично упорядоченая и неупорядоченная фазы, а их параметры элементарных ячеек соотносятся как $a_{D03} \le 2a_{B2} \le 2a_{A2} \approx 5.80$ Å. В фазах D0₃ и B2 в нейтронограммах присутствуют сверхструктурные пики, ширина которых заметно больше ширины основных пиков (рис. 7). Объяснение этому факту может быть дано в рамках двух моделей: антифазных доменов и дисперсных кластеров, предложенными нами ранее.

При нагреве во всех составах с Сг наблюдается последовательность фазовых переходов $B2 \rightarrow D0_3 \rightarrow B2 \rightarrow A2$, которая проявляется в формировании сверхструктурных пиков при нагреве, их исчезновении при высоких температурах с одновременным увеличением некогерентного фона и последовательном возникновении сверхструктурных пиков (сначала 200, затем 111 и 311) при охлаждении (рис. 7). Анализ изменений интенсивности и ширин сверхструктурных пиков (200) и (311), связанных как с изменениями объема, занимаемого матрицей и кластерами, так и с процессом упорядочения в них, позволяет разделить влияние этих факторов и определить, как изменяется размер упорядоченных кластеров (рис. 7). Наблюдаемое изменение в широких пределах соотношения между ширинами основных и сверхструктурных пиков при увеличении содержания Сг, является естественным в модели кластеров, но крайне маловероятно в случае АФД.



Рис. 7. Сравнение зависимостей ширин пиков от межплоскостного расстояния для состава Fe-25Al-9Cr, измеренные в исходном состоянии (а) и после нагрева до 850°C и охлаждения до 20°C (b). c) 2D представление дифракционных спектров состава Fe-25Al-15Cr при нагреве до 850°C и последующем охлаждении. Индексы Миллера пиков приведены для ячейки фазы D0₃. d) Температурные зависимости среднего размера кластеров с упорядоченной структурой в составах с содержанием хрома 3, 9 и 15 ат. %. e) температурная зависимость фактора заполнения одной из кристаллографических позиций атомами Fe в составе Fe-9Cr-25Al при нагревании и охлаждении.

Более того, регулярное увеличение размера кластеров естественным образом следует из модели кластеров. Анализ фактора заполнения одной из позиций атомами железа в Fe-25Al-9Cr показал, что при медленном нагреве от $T \approx 220$ °C до $T \approx 500$ °C, происходит упорядочение атомов в структуре вплоть до n(Fe) ≈ 0.93 . При охлаждении этот параметр растет до n(Fe) ≈ 0.97 , приближаясь к максимально возможному. При анализе неравновесных состояний, постепенно формирующихся в ходе изотермических экспериментов представляется наиболее адекватной модель дисперсных кластеров. Важным следствием этого является необходимость уточнения известных фазовых диаграмм сплавов Fe-xMe, для которых найдены области сосуществования упорядоченных и неупорядоченных фаз, поскольку объем в кристаллитах, занятый упорядоченными фазами, как правило, не превышает 50%.

Продолжалось исследование неоднородных фазовых состояний и их зависимость от условий подготовки конечных электродов в слоистых катодных материалах для литийионных аккумуляторов. С помощью электронной сканирующей микроскопии и рентгеновской дифракции на дифрактометре PANalytical Empyrean 2 series (рис. 8.) в специальных электрохимических ячейках исследовались положительные электроды на Li_xNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂, приготовленные различными основе способами, а именно варьировались: степень прокатки, количество связывающего материала, количество проводящего материала, условия хранения активного материала, уровень помола. Проведенные исследования позволили отработать оптимальную методику operando экспериментов, компоновки электродов для надежной работы в специальных электрохимических ячейках. Установлено, что полная перемолка образца в планетарной мельнице (разрушение фрамбоидов до уровня кристаллитов), как и зарядка сверхмалыми токами приводит к практически полному подавлению фазового расслоенного состояния при первом цикле, что окончательно подтверждает микроскопическую природу данного явления. Эволюция рентгеновских дифрактограмм от перемолотого катодного материала при первом цикле показана на рис. 8. Видно, что структура катода при делитировании и литировании ведет себя как твердый раствор. Выяснено, что количество связывающего материала мало оказывает влияние на двухфазное состояние, и не является его определяющей причиной.



Рис. 8. Эволюция рентгеновских дифрактограмм, полученных на дифрактометре Empyrean (СоКα излучение), от перемолотого катодного материала при первом цикле заряда-разряда.

Продолжены работы по изучению фазового и микроструктурного состояния сплавов Fe-*x*A1 [6]. Нейтронные дифракционные эксперименты, выполненные на дифрактометре ФДВР с высоким разрешением по межплоскостному расстоянию и в режиме непрерывного сканирования по температуре, позволили установить, что в литых образцах (слабо неравновесное состояние) в интервале концентраций от $x \approx 23$ до $x \approx 31$ (атомных %) фаза D0₃ формируется в виде наноразмерных кластеров ($L \approx 100 \div 800$ Å), дисперсно распределенных в матрице неупорядоченной (A2) или частично упорядоченной (B2) фазы. При температурном сканировании переходы B2 \rightarrow D0₃ \rightarrow B2 \rightarrow A2 сопровождаются характерными изменениями в зависимостях параметра ячейки от температуры, уменьшением при упорядочении, увеличением при разупорядочении (рис. 9). Установлено, что происходит синхронное изменение параметра ячеек матрицы и кластеров, между которыми сохраняется высокая степень когерентности.



Рис. 9. Слева: Нейтронные дифракционные спектры составов Fe-xAl в фазах D0₃ (x = 27) и B2 (x = 50) и A2 (x = 16). Вертикальные штрихи – расчетные положения пиков в фазе D0₃. Справа: параметр элементарной ячейки (для D0₃ показана величина a' = a/2) и отношение структурных факторов порядков отражения 100 и 200 фазы B2 как функция x. При x = 50 показаны две точки: нижняя – литой образец, верхняя – после его нагрева и медленного охлаждения (почти равновесное состояние). Вертикальные линии условно обозначают области существования структурных фаз A2, D0₃ и B2.

Также проведены изотермические нейтронные дифракционные исследования сплавов Fe-xGa в режиме *in situ* в интервале температур от 405 до 470 °C [7]. Обнаружено, что изотермические выдержки составов Fe-27.2Ga и Fe-28.0Ga, находящихся в структурной фазе D03, при температурах от 405 до 470 °C приводят к фазовому переходу D0₃ \rightarrow L1₂. Анализ временных зависимостей интенсивностей основных и сверхструктурных дифракционных пиков показал, что переход между упорядоченными структурами D0₃ и L12 идет через образование неупорядоченных состояний в последовательности D0₃ \rightarrow A1 \rightarrow L1₂, где A1 и A2 неупорядоченные ГЦК и ОЦК структуры (рис. 10). Сравнительно большое изменение объема элементарной ячейки при прямом переходе D0₃ \rightarrow L1₂ со скачком атомного объема около 1% делает энергетически выгодной структурную переходах типа разупорядочения (D0₃ \rightarrow A2) и упорядочения (A1 \rightarrow L1₂) деформация решетки однородна и очень мала ($\epsilon \leq 0.001$), тогда как при переходе 1-го рода A2 \rightarrow A1 линейные деформации различны и составляют $\epsilon \approx 0.266$, $\epsilon ab \approx -0.117$. Скорость перехода

 $D0_3 \rightarrow L1_2$ существенно изменяется в зависимости от температуры выдержки и содержания Ga. При возрастании температуры от 405 до 470 °C время образования 50% фазы L12 уменьшается в ~4(5) раз для Fe-27.2Ga (Fe-28.0Ga). Увеличение содержания Ga с 27.2 до 28.0% приводит к увеличению характерного времени перехода в 1.5 - 2 раза.



Рис. 10. Вверху: Схематическое изображение структурных переходов $D0_3 \rightarrow A2 \rightarrow A1 \rightarrow L1_2$ в составах Fe~(27-28)Ga при их изотермических выдержках от 405 до 470 °C. $D0_3$ и A2 – BCC-based упорядоченная и неупорядоченная структуры, A1 и L1₂ - FCC-based неупорядоченная и упорядоченная структуры. Деформации решетки малы при $D0_3 \rightarrow A2$ и A1 \rightarrow L1₂ переходах и велики при A2 \rightarrow A1 переходе. Внизу: Изменения во времени интенсивностей основных (D0₃, 400 и L1₂, 200) и сверхструктурных (D0₃, 111 и L1₂, 100) дифракционных пиков в ходе быстрого нагрева и последующей изотермической выдержке при температурах 405 и 435 °C (левая шкала). Исчезновение пика (D0₃, 111) означает переход D0₃ \rightarrow A2. Появление пика (L1₂, 100) означает переход A1 \rightarrow L1₂. Вертикальными линиями обозначены интервалы времен, в которых структура находится в

неупорядоченном состоянии. Начало шкалы времени соответствует началу подъема температуры.

Кинетика образования равновесной фазы L1₂ была проанализирована в рамках подхода Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова (JMAK), что сделано впервые для подобных материалов. Следует отметить, что для исследования кинетики фазового перехода в сплавах Fe-xGa с необходимой степенью точности использовалось сочетание дифракции нейтронов высокого разрешения и режима измерений в реальном времени с регистрацией полного дифракционного спектра за время ~1 мин.

Проведено исследование кристаллической и магнитной структуры твердых растворов стронциевых ферритов SrFe_{12-x}In_xO₁₉ (x= 0.1 - 1.2) в широком интервале температур от 4.2 К до 730 К методами рентгеновской и нейтронной дифракции. В образцах ферритов обнаружено спонтанной стронциевых возникновение электрической поляризации (рис. 11). Для объяснения механизма ее возникновения предложено описание кристаллической структуры бариевых ферритов в рамках нецентросимметричной пр. гр. P63mc. Увеличение объема элементарной ячейки с ростом х объяснено большей величиной ионного радиуса ионов In замещающих ионы Fe. В области низких температур, в интервале от 10 до 150 К, обнаружена область, в которой коэффициент термического расширения практически равен нулю. Подобное поведение объяснено искажениями кислородных полиэдров.



Рис. 11. Слева: петли гистерезиса сегнетоэлектрической поляризации керамики SrFe_{11.9}In_{0.1}O₁₉. Справа: Температурная зависимость параметров элементарной ячейки соединения SrFe_{11.9}In_{0.1}O₁₉.

3.2. Исследования магнитных жидкостей и наночастиц

С помощью нейтронной рефлектометрии на рефлектометре ГРЭИНС изучено влияние внешнего неоднородного магнитного поля на адсорбцию магнитных наночастиц феррожидкости на плоскую границу раздела сред (магнитная жидкость на основе трансформаторного масла/монокристалл кремния). Показано, что кривые зеркального отражения чувствительны к приложенному внешнему магнитному полю (рис. 12). Так, при малых полях (< 35 мТл) данная система описывается простой моделью с четкими границами между двумя полубесконечными средами. Однако наблюдается небольшое увеличение концентрации магнитных частиц в приграничном слое. При дальнейшем увеличении внешнего магнитного поля (35 - 75 мТл) экспериментальные кривые можно описать лишь моделью из нескольких слоев на границе раздела сред. В этом случае наблюдается формирование двух адсорбционных слоев с различным содержанием магнитного материала в каждом из слоев [8].



Рис. 12. Данные нейтронной рефлектометрии и предложенная модель адсорбции магнитных частиц феррожидкости на границе с твердым телом при увеличении напряженности внешнего магнитного поля.

Работа выполнялась совместно с Институтом экспериментальной физики Словацкой академии наук (Кошице, Словакия) и Физическим факультетом Киевского национального университета имени Тараса Шевченко (Киев, Украина).

В рамках исследования влияния внешних электрических и магнитных полей на структуру магнитных жидкостей проведено теоретическое описание неоднородностей, возникающих в объеме феррожидкостей под действием внешнего электрического поля [9]. Полученные теоретические результаты показывают, что однородное распределение диэлектрических частиц в диэлектрическом носителе действительно может стать

воздействием электрического Причиной неоднородным под поля. появления неоднородности является поляризация частиц и их взаимодействие в виде диполей. Показано, что переход к неоднородному распределению носит пороговый характер. Критическое значение приложенного поля увеличивается с ростом температуры, а также с уменьшением количества частиц и их радиуса. Критическое значение приложенного поля также увеличивается с уменьшением разности между диэлектрической проницаемостью частиц и среды. Найденное распределение концентрации наночастиц в соответствии с предложенным теоретическим подходом хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым неоднородным распределением частиц феррожидкости под действием внешнего электрического поля (рис. 13).



Рис. 13. Наблюдаемое в эксперименте расслоение магнитных частиц феррожидкостей и полученное из теоретической модели распределение концентрации наночастиц между поверхностями двух электродов.

Работа выполнялась совместно с Институтом экспериментальной физики Словацкой академии наук (Кошице, Словакия), Университетом Претории (ЮАР) и Физическим факультетом Киевского национального университета имени Тараса Шевченко (Киев, Украина).

3.3. Исследования углеродных наноматериалов

В качестве продолжения исследований комплексов фуллеренов с противоопухолевыми препаратами проведена структурная диагностика комплекса фуллерена С70 с берберином [10]. Согласно данным атомно-силовой микроскопии молекулы берберина образуют структуры с формой типа «морской еж» вплоть до миллиметровых размеров. Ширина одиночной фибриллы составляет до 8 мкм. Когда к раствору берберина добавляется фуллерен, агрегаты фуллеренов адсорбируются на

поверхности игл берберина. Небольшие частицы агрегатов фуллеренов располагаются отдельно на поверхности фибрилл, в то время как крупные агрегаты образуют кольца, или «бусины», вокруг фибрилл. Высота «бусин» различна и достигает 120 нм. При этом, часть агрегатов фуллеренов не адсорбируется на поверхности волокон берберина и осаждается отдельно. Результаты малоуглового рассеяния указывают на то, что фуллерен С70 образует агрегаты с размерами порядка 60 нм. Кривые рассеяния от смеси С70-берберин показывают наличие в системе бо́льших агрегатов с фрактальной размерностью 2.6. Таким образом, показано, что фуллерен адсорбируется на фибриллах берберина в воде (рис.14). Работа выполнялась совместно с Биологическим и Физическим факультетами Киевского национального университета имени Тараса Шевченко (Киев, Украина).



Рис.14. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния на растворе С70 и берберина в воде, а также его смеси и данные атомно-силовой микроскопии при высушивании смеси.

Последние несколько десятилетий интенсивно исследовались коллоидные системы на основе нематических жидких кристаллов и наночастиц, представляющие потенциальные возможности варьирования физико-химических свойств тонких слоев жидкого кристалла для практических применений, связанных с сохранением и визуализацией информации. Методами малоуглового рассеяния нейтронов и поляризационной микроскопии исследованы особенности агрегации наночастиц алмаза в композитах на основе нематических жидких кристаллов [11]. Показано, что, как и исходные используемые в синтезе водные дисперсии наноалмазов, композитная система обладает многоуровневой структурой (рис. 15). Наноалмазы собраны во фрактальные кластеры с размерностью 2, существенно меньшей, чем в исходных дисперсиях (размерность 2.3). Кластеры входят в состав квазилинейных агрегатов, способных образовывать непрерывную сетку при концентрациях от 1 мас. %. Дополнительно рассмотрен вопрос о влиянии толщины слоя жидкокристаллической суспензии на процесс агрегации. Работа была выполнена в сотрудничестве с Институтом ядерной физики ЧАН (Ржеж, Чехия), Институтом физики

НАНУ (Киев, Украина), Киевским национальным университетом имени Тараса Шевченко (Киев, Украина).



Рис. 15. Структурная организация жидкокристаллической суспензии с наноалмазами.

Проведены исследования серии тонких пленок нанокомпозита полистирол/фуллерен методами рентгеновской и нейтронной рефлектометрии, а также атомно-силовой микроскопии. Целью исследований являлось определение структурной организации углеродных наночастиц в тонкой пленке нанокомпозита [12]. При этом впервые исследовалась структурная организация фуллерена С70 в тонких пленках полистирола. Выполнены как измерения методом рентгеновской рефлектометрии при комнатной температуре, так и температурные исследования методом нейтронной рефлектометрии на установке ГРЭИНС (рис. 16). Получено, что для относительной концентрации фуллерена в 5 масс. % удается хорошо разрешить плотный слой у поверхности кремниевой подложки. Показано, что фуллерены С₇₀ образуют менее плотный слой у подложки, чем фуллерены С₆₀, проникая глубже в объем полистирола. Температурные исследования методом нейтронной рефлектометрии позволили определить зависимость толщины пленки от температуры и сделать оценку температуры стеклования исследуемой системы, а также проследить изменение структурной организации наночастиц. Получено, что структура исследуемых пленок слабо меняется в интервале температур 15-150°С. Работа выполнена в сотрудничестве с Университетом Ростока (Германия).



Рис. 16. (слева) Данные рентгеновской рефлектометрии для тонких пленок нанокомозитов полистирол/фуллерен при разном содержании фуллерена. (справа) Данные нейтронной рефлектометрии для тонкой пленки нанокомпозита полистирол/фуллерен С₆₀ при разных температурах.

Методом динамического светорассеяния выполнены измерения кинетики агрегации фуллеренов С₆₀ и С₇₀ в растворителях разной полярности. Исследована эволюция корреляционной функции светорассеяния для 20 образцов, использовались растворители – толуол, бензол, хлорбензол, N-метилпирролидон и пиридин. Для слабополярных растворителей подобраны условия приготовления, позволяющие получить молекулярный раствор фуллеренов. Показано, что в герметично закрытой пробирке и без доступа света такое состояние сохраняется по крайней мере в течении недели. Доступ кислорода и света приводит к агрегации частиц. Измерена эволюция корреляционной функции рассеянного света со временем. Работа выполнена совместно с Институтом физики и технологии Монгольской академии наук.

В рамках изучения систем, содержащих наноалмазы, исследованы особенности агрегации в наноалмазных водных гидрозолях с зарядовой стабилизацией, обладающих тиксотропией, т.е. резким изменением вязкости при сравнительно небольшом механическом воздействии [13]. На практике это проявляется в том, что достаточно концентрированная гелеобразная система превращается в текучий жидкий раствор при ручном встряхивании. Измерения малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (станция P12 EMBL BioSAXS, синхротронный источник DESY, Гамбург) было дополнено измерением малоуглового рассеяния нейтронов в широком диапазоне переданных импульсов на трех дифрактометрах, включая стандартный дифрактометр ЮМО (ОИЯИ Дубна), дифрактометр с очень малыми углами рассеяния FSANS (BNC Будапешт) и ультрамалоугловой дифрактометр МАUD (NPI CAS, Ржеж,) (рис. 17). Рассмотрены случаи с концентрацией ниже и выше пороговой концентрации тиксотропии. Кривые рассеяния показали, что переходу гидрозоль-гидрогель сопутствует появление сетки из кластеров, присутствующих в исходном зольном состоянии, в результате увеличения концентрации наноалмазов в растворе. Выявлены два этапа этого процесса, которые отвечают формированию двух структурных уровней с различной компактностью кластерных ассоциатов. Наблюдаемая разница в скэйлинге сетки на разных масштабах объясняет золь-гель перехода, наблюдаемого в системах под механическим обратимость воздействием: высвобождение энтропии из-за разрушения низкокомпактных ассоциатов новому гелеобразованию, соответствующее увеличивает время релаксации, что обеспечивает сравнительно длительное пребывание концентрированной системы в жидком состоянии.



Рис. 17. (а) Комбинированные экспериментальные кривые рассеяния для наноалмазных суспензий, измеренные на разных установках. (б) Схематическое представление многоуровневой структурной организации наноалмазных водных дисперсий при высоких (гель) и низких (золь) концентрациях.

3.4. Исследование слоистых наноструктур и электрохимических границ раздела

В рамках исследования путей предотвращения паразитных образований на поверхностях электродов в литиевых аккумуляторах для улучшения их характеристик и повышения безопасности их работы на рефлектометре ГРЭИНС проведена серия экспериментов по нейтронной рефлектометрии на модельных электрохимических границах раздела «жидкий электролит-твердый электрод» без и с добавлением неэлектроактивной добавки (тетрабутил аммония перхлорат, TBAP) в литийсодержащий электролит [14]. Из анализа зеркального отражения в режиме *operando* было показано, что формирование твердо-электролитной интерфазы (Solid-Electrolyte Interphase, SEI) на поверхности электрода, а также электроосаждение лития и рост паразитных образований существенно подавляются при добавлении неэлектроактивной добавки в электролит. Полученные профили плотности длины рассеяния перпендикулярно поверхности электрода (рис. 18) позволили более детально проанализировать различные режимы образования SEI, а также формирование и рост нанометровых слоев лития в разных условиях. Работа выполнялось совместно с Химическим факультетом МГУ им. М.В.Ломоносова (Москва, Россия).





Рис. 18. (а) Экспериментальные кривые зеркального отражения нейтронов (точки) без и с добавлением специальной добавки в электролит. (б) Полученные из аппроксимации профили плотности длины рассеяния для двух типов экспериментов.

В рамках изучения условий формирования и роста поверхностных структур на электродах в литий-ионных аккумуляторах на рефлектометре ГРЭИНС в режиме in situ изучен эффект концентрирования электролита в отношении образования твердого слоя электролита (SEI) и последующего электрохимического осаждения лития на планарный металлический (медь) электрод [15]. Эксперименты по нейтронной рефлектометрии зеркального отражения проведены на специальных электрохимических ячейках с модельными границами раздела типа «твердый электрод - жидкий электролит» в дополнение к электрохимической характеризации (измерения импеданса и кулоновской эффективности, оптический контроль). Подтвержден двухступенчатый характер

поверхности электрода формируется осаждения. когда сначала на плотный приповерхностный слой из продуктов химического взаимодействия лития с растворителем, а потом образуется переходный слой, который отвечают началу появления больших микроскопических неоднородностей (игольчатых структур). При переходе К концентрированным электролитам (рис. 19) наблюдается сильное подавление роста приповерхностного слоя, что сходно с исследованным ранее эффектом неэлектроотрицательных добавок в электролите, приводящем к изменению морфологии игольчатых структур. Работа выполнялось совместно с химическим факультетом МГУ им. М.В.Ломоносова (Москва, Россия) и Государственным университетом «Дубна» (Дубна, Московская обл., Россия).



Рис. 19. (а) Восстановление структуры неоднородностей на поверхности металлического электрода в контакте с жидким электролитом в эксперименте из данных нейтронной рефлектометрии (режим зеркального отражения). Особенность в профиле длины рассеяния на границе раздела содержит информацию о двухступенчатом характере слоя электрохимического осажденного лития: сначала на поверхности электрода формируется плотный приповерхностный слой с высоким содержанием лития (предположительно в виде оксида), а потом образуется переходный слой, который отвечают началу появления больших микроскопических неоднородностей (игольчатых структур). (б) Подавление роста приповерхностного слоя при переходе к концентрированным электролитам из полученных профилей ПДР по данным HP.

Малоугловое рассеяние нейтронов (спектрометр ЮМО) использовано в структурных исследованиях актуальных электродов и компонент электрохимических ячеек, использующих углеродные материалы. Так, изучена микроструктура проводящих керамических мембран для перспективных литий-воздушных батарей с углеродным катодом для разделения активных жидких электролитов и литиевого анода. Показано, что использование гомогенизирующей добавки (иттрий) в синтезе данных мембран приводит к существенному улучшению их проводящих свойств, что объясняется ростом точек контакта кристаллических зерен. МУРН применялось для детального описания режимов формирования и роста кристаллических зерен при различном содержании гомогенизатора и разных режимах отжига [16] с последующей оптимизацией процедуры синтеза. Также с помощью МУРН исследовано влияние проводящих углеродных добавок (сажи, графена, углеродных нанотрубок) на пористую структуру катодов на основе фосфата лития-железа LiFePO4 (LFP) [17]. 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 LFP.

На основе ex-situ экспериментов МУРН (рис. 20) исследовано заполнение пор углеродного катода конечным продуктом электрохимической реакции – пероксидом лития - при разрядке литий-кислородных ячеек [18]. Данный тип батарей характеризуется существенно более высокой емкостью по сравнению с широко используемыми литийионными батареями. Однако, их применение встречает ряд трудностей, связанных с блокированием диффузии кислорода в электролите из-за забивания пор финальным продуктом электрохимической реакции (пероксид лития). Данные МУРН позволили изменения в катоде на нанометровом уровне с электрохимическими связать характеристиками ячеек и помогли прояснить механизмы, ограничивающие емкость ячеек. Показано, что блокирование путей транспорта кислорода в смоченном катоде происходит как за счет пассивации внутренней поверхности пор внутри углеродных зерен, так и за счет роста супрамолекулярных структур (мезокристаллы) в межзеренном пространстве, причем характер данных явлений существенным образом зависит от типа жидкой основы органического электролита, а также от содержания в нем остаточных молекул воды. Работа выполнялось совместно с Химическим факультетом МГУ им. М.В.Ломоносова (Москва, Россия) и Государственным университетом «Дубна» (Дубна, Московская обл., Россия).



Рис. 20. Принципиальная схема эксперимента МУРН (а) и экспериментальные кривые рассеяния (б) на углеродных катодах для литий-кислородных батарей. Жидкий электролит с дейтерированной основой заполняет открытые поры в макроскопических зернах, компенсируя рассеяние на углеродной матрице. При разрядке в этих порах образуется пероксид лития. Из-за достаточного контраста с матрицей рассеяние при этом снова повышается, что анализируется в ходе эксперимента.

Ha РЕМУР рефлектометре продолжены исследования ферромагнитносверхпроводящих структур [19]. Особенностью слоистых структур с тонкими слоями является одновременное наличие магнитных кластеров и доменов. Данные магнитные системы взаимодействуют друг с другом. Обнаружено необычное магнитное состояние, которое устанавливается в контактирующем со сверхпроводящим слоем магнитном слое в узком диапазоне при температуре ниже критической сверхпроводящей температуры. Состояние характеризуется тем, что в предварительно намагниченном по направлению поля магнитном слое магнитные моменты кластеров ориентируются противоположно магнитному полю, так что устанавливается равная нулю магнитная индукция. Состояние с равной нулю магнитной индукцией является установления выгодным для сверхпроводимости. Установление сверхпроводящего состояния в магнитном слое при определённой "резонансной" температуре косвенно указывает на резонансный характер, обусловленный интерференцией разной кратности отражения в магнитном слое волн сверхпроводящей пары.

На рис. 21 показаны магнитная структура и сверхпроводящее состояние для предварительно намагниченной наноструктуры Nb(70nm)/Ni_{0.65}Cu_{0.35}(6.5nm) при температуре вне "резонансной"(слева) и при "резонансной" температуре(справа). В первом случае при температуре ниже критической для ниобия у магнитного слоя сверхпроводящим является примыкающий к ниобию слой толщиной порядка 1-2 nm, что

отражается спадающей в глубь магнитного слоя плотностью сверхпроводящих пар n_p и не равной нулю магнитной индукцией в магнитном слое.



Structure Nb(70 nm)/Ni_{0.65}Cu_{0.35}(4 nm)/Si, H = 25 Oe

Рис. 21. Магнитная структура и сверхпроводящее состояние для предварительно намагниченной структуры Nb(70nm)/Ni_{0.65}Cu_{0.35}(6.5nm) при температуре вне "резонансной"(слева) и при "резонансной" температуре(справа).

В случае "резонансной" температуры из-за интерференции волн сверхпроводящей пары, отражаемых от границ магнитного слоя, плотность пар возрастает, магнитный слой переходит в сверхпроводящее состояние. При этом, кластеры ориентируются против намагниченности окружающей ферромагнитной среды так, что магнитная индукция становится равной нулю. Таким образом, резонансное установление сверхпроводимости в магнитном слое сопровождается установлением равной нулю индукции магнитного поля. Происходит это благодаря интерференционному усилению сверхпроводящего состояния.

В рамках изучения покрытий на основе оксидов переходных металлов (ОПМ), направленного на улучшение механических и оптических свойств материалов, а также повышения их износостойкости, проведены рентгеновские рефлектометрические исследования тонких пленок оксидов титана (TiO₂) и тантала (TaO). Покрытия из TiO₂ широко используются в приложениях, где требуется биосовместимость (например, зубные

импланты), в оптических фильтрах, а также в датчиках влажности (изменение электронных характеристик за счет сорбции воды). Покрытия из ТаО значительно улучшают коррозионную стойкость металлов при высокой температуре. Важно, что параметры пленок (толщина, шероховатость, плотность) напрямую влияют на их функциональные свойства. На первом этапе в рефлектометрических экспериментах (рис. 22) определялось качество наносимых нанослоёв TiO₂ и TaO на стеклянную подложку, а также оценивалась эффективность режимов технологии магнетронно-лучевого напыления, используемой в синтезе образцов.



Рис. 22. Экспериментальные рентгеновские рефлектометрические кривые (символы) и их модельные аппроксимации (линии) для серии пленок TiO_2 (a) и TaO (c) на стеклянных подложках при различных значениях геометрического параметра, относящегося к расположению в камере напыления. На (b) и (d) показаны восстановленные профили ПДР по глубине для пленок TiO_2 (b) и TaO (d).

Из анализа экспериментальных данных для TiO_2 следует, что, вследствие установленных при напылении режимов (разностей потенциалов на электродах, токах, вакуумных условий), на подложках формируется покрытие TiO_2 с толщиной в пределах 29-35 нм и высоким показателем шероховатости (до 2.5 нм), а также значительными по толщине

переходными (диффузными) слоями. Имеется четкая зависимость толщины полезного слоя от внешнего параметра (угла поворота подложки относительно источника напыления): самые значительные изменения наблюдаются для случая с наибольшим углом поворота образца в камере напыления. Вместе с тем, наивысший показатель плотности вещества полезного слоя TiO₂ реализуется в режиме с наименьшим поворотом образца. В случае напыления TaO имеет место регулярная зависимость толщины слоев от геометрического параметра – угла поворота подложки относительно выделенного направления внутри камеры. При увеличении угла поворота подложки толщина слоя TaO повышается в пределах 18-140 нм. Характерной чертой является постоянство оптической плотности вещества (ПДР) полезного слоя, значение которой значительно меньше расчетного показателя для плотноупакованной кристаллической структуры TaO. Данный факт указывает на возможное формирование в пленках аморфной фазы TaO.

3.5 Исследования биологических наносистем, липидных мембран и липидных комплексов

Универсальным материалом для создания полимерных объектов со сложной архитектурой и регулируемыми физико-химическими свойствами является поли (2оксазолин). Высокая биосовместимость и возможность замещения этими полимерами полиэтиленгликоля (ПЭГ) в медицинских целях обуславливает большой интерес к их исследованиям. Кроме того, поли (2-оксазолин) по сравнению с ПЭГ обладает дополнительными полезными физико-химическими свойствами, такими как низкая вязкость и высокая стабильность. Кроме того, недавно было продемонстрировано, что иммунная система может продуцировать антитела против ПЭГ, что приводит к ускоренному клиренсу крови ПЭГ-содержащих лекарственных препаратов. Этот факт вызывает дополнительный интерес при изучении поли (2-оксазолинов) в качестве заменителей ПЭГ.

Методом МУРН изучена структура звездообразных поли (2-этил-2-оксазолин) и поли (2-изопропил-2-оксазолин) с «ручками», привитым на нижний край тиакаликса[4]аренов, далее star-ETOX и star-PIPOX, в водной среде, 6 мг/мл в D₂O [20]. На основе анализа МУРН предложена модель супрамолекулярной организации для star-ETOX и star-PIPOX (рис. 23). Параметр формы, $\rho = R_g/R_H$, где R_g – радиус гирации, определяемый из данных МУРН, и R_H - гидродинамический радиус, полученный методом динамического рассеяния света (ДРС), определен как 1.6 и 1.5 для второго структурного уровня star-ETOX и star-PIPOX в D₂O, соответственно. Полученные значения ρ соответствуют диапазону

1.4—1.8, что свидетельствует об образовании молекулярно-дисперсных звезд. Оценено количество кластеров, составляющих совокупность второго структурного уровня: 12 кластеров для star-ETOX и 19 кластеров для star-PIPOX. Методами атомно-силовой микроскопии (ACM) и УМУРН показано, что в дальнейшем эти агрегаты способны образовывать агломераты (рис. 23).



Рис. 23. Комбинация кривых УМУРН и МУРН для star-ETOX (голубые точки) и star-PIPOX (зеленые точки) с аппроксимациями (красные линии), полученными с использованием модели, разработанной G. Beaucage (A), вклад от каждого структурного уровня показан пунктирными линиями; модель супрамолекулярной организации для star-ETOX и star-PIPOX на основе анализа МУРН (B); ACM: агломераты star-ETOX (C).

Проведено исследование расположения молекул п-деканов в модельной биологической мембране, состоящей из двухслойных диолеоилфосфохолиновых (DOPC) бислоев с применением методов малоугловой нейтронной дифракции (SAND) и молекулярной динамики (MD) [21]. Дифракционные картины образцов, содержащих различные количества меченых и немаркированных п-деканов, были получены при различных контрастах рассеяния H2O:D2O и использованы при реконструкции их профилей плотности длины нейтронного рассеяния (NSLD). Экспериментальный анализ данных, основанный на взаимном сравнении контрастов различных профилей NSLD, однозначно показал расположение молекул п-деканов в сложной жидкой системе. Они распределены главным образом в центре липидного бислоя, ориентируясь как перпендикулярно липидным цепям, так и ориентируясь параллельно липидным цепям. При этом способ включения п-декана очень мало отличается для различных исследованных

концентраций (соотношение 1: 1 и 2: 1 н-декан: DOPC). Результаты моделирования МД (рис. 24) качественно подтверждают экспериментальные наблюдения и дают объяснение сохранению режима включения п-декана. Работа выполнена в сотрудничестве с Университетом Каменского (Братислава, Словакия) и ЛРБ ОИЯИ.



Рис. 24. Конфигурационная картина n-декановых DOPC-бислоев, загружаемых для процесса МД-моделирования.

Проведено исследование структурных характеристик нанокомпозитного ряда, состоящего из наночастиц оксида железа, встроенных в регулярные поры матрицы аморфного кремнезема (SBA-15), методом малоуглового рассеяния нейтронов (рис. 25). Основываясь на экспериментальных данных, была предложена фундаментальная модель, описывающая распределение интенсивности рассеяния нейтронов, исходя из общих составных структурных особенностей. Применение модели к данным МУРН подтвердило наличие наночастиц оксида железа в исследуемых матрицах, предоставив дополнительную информацию об их форме, концентрации и распределении по размерам [22].





Рис. 25. Вверху: иерархическая модель организации магнитных наночастиц через мицеллярную организацию, жидкий кристалл, процесс кальцирования и встраивания. Внизу: кривые малоуглового рассеяния с дифракционными пиками, фитирующие функции и модельная структурная схема, соответствующая полученным экспериментальным данным.

Нейтронная рефлектометрия в режиме зеркального отражения использована (рефлектометр ГРЭИНС) в структурных исследованиях актуальных биорелевантных растворов для фармакологических препаратов (Фосфолиповит), содержащих в составе мальтозу. С помощью метода вариации контраста в водном растворе мальтозы на границе с оксидированным кремнием определена плотность длины рассеяния системы в зависимости от содержания дисахарида. Результаты эксперимента использованы при характеризации везикулярных растворов фосфолиповита с помощью малоуглового рассеяния нейтронов [23].

3.6 Исследования полимерных материалов

Проведено исследование структурных свойств полимерных нанокомпозитных тонких пленок HDPE+ZrO₂ толщиной 80-100µm и массовой долей наполнителя 1, 3, 5, 10, и 20% методами малоуглового рассеяния нейтронов и рамановской спектроскопии [24]. Установлено, что наночастицы ZrO_2 не изменяют основную кристаллическую структуру и химический состав HDPE, однако степень кристалличности полимера уменьшается с ростом концентрации ZrO₂. Результаты МУРН (рис. 26) показали, что в нормальных условиях ZrO_2 распределяется в виде моночастиц в полимерной матрице при всех исследуемых концентрациях наполнителя. При концентрациях 1-3 % структура HDPE+ZrO₂ не изменяется в области температур до 132 °C, за исключением изменений структуры полимера при T > 82°C. При более высоких концентрациях наполнителя 10-20 %

происходит агрегация наночастиц ZrO₂ с формированием доменов, имеющих характерный размер 2.5µm. Согласно данным рамановской спектроскопии (рис. 26), формирования дополнительных химических связей между наполнителем и полимерной матрицей не наблюдается. Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии структуры типа "ядро-оболочка" в исследуемой полимерной нанокомпозитной системе.

Рис. 26. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов для полимерных нанокомпозитных тонких пленок HDPE+ZrO₂ при различных концентрациях ZrO₂ и температурах (a-c). Рамановские спектры системы HDPE+ZrO₂ (d).

Продолжена работа по описанию кинетики стеклования полимеров (полистирол) в широком диапазоне скоростей охлаждения [25,26]. Рассмотрены два новых измерения: охлаждение в диапазоне скоростей 0.1 К/сек-5000 К/сек при нагревании со скоростью 5000 К/сек и охлаждение в диапазоне скоростей 1-300000 К/сек при нагревании со скоростью 300000 К/сек. Ранее было показано, что одновременное моделирование всего спектра данных с одним набором параметров невозможно. Опираясь на этот результат, выполнено моделирование с варьированием параметров нелинейности x и неэкспоненциальности β для

разных скоростей охлаждения системы. Показано, что диапазон получаемых значений данных параметров не соответствует физическим свойствам полистирола.

Выполнены модельные расчеты изотермического стеклования стеклообразующей жидкости при повышении давления. Опираясь на неравновесную термодинамику получены аналитические выражения для зависимости температуры плавления от давления:

$$\frac{T_m(p)}{T_m(p_m)} = \left\{ 1 + \frac{1}{\gamma_T} \left\{ \left[1 + \gamma_T \frac{p_m \Delta v_m}{\Delta h_m} \left(\frac{p}{p_m} - 1 \right) \times \left[1 - \frac{\gamma_p}{2} \left(\frac{p}{p_m} - 1 \right) \right] \right]^{1/2} - 1 \right\} \right\},$$

> >

которые непосредственно влияют на переход жидкость-стекло при повышении давления за счет изменения времени релаксации системы. Зависимость структурного параметра от давления при разной скорости изменения давления q_p , а также зависимость давления p_g , при котором происходит переход жидкость-стекло от q_p , представлены на рис. 27. Работа выполнялась в сотрудничестве с Университетом Ростока (Росток, Германия).

Рис. 27. (а) Зависимость структурного параметра системы от давления, $\xi = \xi(p)$, при переходе жидкость-стекло для разных значений скорости изменения давления в интервале $10^{-5} \le |q_p| \le 10^5 \text{ Па/сек.}$ Синие кривые – рост давления, красные – уменьшение давления. (б) Зависимость давления стеклования p_8 от скорости изменения давления при переходе жидкость-стекло.

В рамках исследования прикладных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) изучено влияние полимера (полиэтиленгликоля) на структуру мицеллярных систем ПАВ в воде [27]. Из анализа данных малоуглового рассеяния нейтронов (установка ЮМО) получена информация о структуре и параметрах взаимодействия мицелл (агрегационное число, степень ионизации, параметр анизотропии, средний диаметр, заряд, длина обратного экранирования и поверхностный потенциал) в исходных растворах ПАВ и растворах с добавлением полимера. Используя концентрационные зависимости данных

были поверхностного натяжения, получены критическая концентрация мицеллообразования, площадь на молекулу, поверхностная активность, поверхностный избыток и критическая концентрация агрегации. По сравнению с растворами ПАВ без полимеров экспериментальные кривые поверхностного натяжения для растворов ПАВ с добавлением ПЭГ имеют дополнительную критическую точку (критическая концентрация агрегации), которая соответствует началу образования комплекса поверхностно-активное вещество-полимер. Наблюдаемые качественные изменения (рис. 28) соответствуют специфическому взаимодействию между анионогенными ПАВ и полимером. Из сравнения с предыдущими экспериментальными данными сделан вывод о том, что молекулярная масса полимера существенным образом влияет на структурные свойства смешанных растворов ПАВ и полиэтиленгликоля. Работа выполнялось совместно с Физическим факультетом КНУ (Киев, Украина).

Рис. 28. Данные поверхностного натяжения для растворов ПАВ при разном добавлении полимера ПЭГ (а). МУРН данные для фиксированной концентрации ПАВ и разных концентраций ПЭГ (б).

Методом рассеяния нейтронов исследовано [28] малоуглового влияние тетраэтоксисилан(ТЭОС)/вода/этанол концентрации компонентов смеси на рост силикатных агрегатов в основной среде (рис. 29). Наблюдена общая тенденция увеличения размеров агрегатов при увеличении содержания как воды, так и ТЭОС. В то же время, соблюдение молярного соотношения вода:ТЭОС 2:1 приводит к повторяемости структуры агрегатов, независимо от концентрации ТЭОС в системе. С помощью вариации контраста с использованием изотопного замещения водород/дейтерий найдена плотность длины рассеяния агрегационных образований с целью анализа возможного включения в их структуру остаточных этиловых и гидроксильных групп. С помощью малоуглового
рассеяния нейтронов исследована зависимость структуры силикатных агрегатов в системе тетраэтоксисилан/вода/этанол от параметров синтеза. Подтвержден критический характер процесса агрегации как функции содержания воды и ТЭОС в системе и показано, что наиболее стабильных структурных параметров относительно вариации концентрации компонентов системы можно добиться, соблюдая молярное соотношение H2O:ТЭОС равное двум. Кроме того, результаты экспериментов по вариации контраста свидетельствуют против концепции «отравленных» связей, которая предполагает наличие остаточных этиловых и гидроксильных групп в составе агрегатов.



Рис. 29. Экспериментальные кривые МУРН для трех серий образцов с разными исходными концентрациями ТЭОС – 5 масс.% (квадраты), 10 масс.% (круги) и 20 масс.% (ромбы) и соответствующих разным молярным отношениям вода:ТЭОС w =1 (a), w =2 (б), w =10 (в). Внутренняя вариация контраста в малоугловом рассеянии нейтронов на силикатных агрегатах, полученных гидролизом ТЭОС в основных растворах H₂O/C₂H₅OH (пустые символы) и D₂O/C₂H₅OH (заполненные символы) с разным молярным соотношением вода:ТЭОС (д).

Продолжены работы по теоретическому описанию кинетики стеклования полистирола в широком интервале скоростей охлаждения (диапазон скоростей - 5·10⁻⁶ К/с – 10⁴ К/с, три разных режима нагревания). Обнаружено поведение кривых избыточной теплоемкости «мастер»-типа в приведенных координатах. Для получения таких зависимостей определялись положения и величина максимума каждой кривой. С помощью моделирования показано, что такое поведение близко соответствует кинетике стеклования

в линейном режиме (слабая зависимость от структурного параметра). Результаты данных исследований могут использоваться для определения отклонения коэффициента нелинейности стеклования, X, от единицы. Также, проведены исследования зависимости коэффициентов нелинейности и неэкспоненциальности стеклования, X и β, от температуры и структурного параметра. Предварительно показано, что линейных зависимостей X и β не достаточно для описания экспериментальных данных в широком интервале скоростей охлаждения. Работа выполнялась в сотрудничестве с Институтом физики, Университет Ростока (Росток, Германия).

3.7. Исследования атомной и молекулярной динамики

Проведено исследование эффектов кристаллического электрического поля (КЭП) в редкоземельных додекаборидах $R^{11}B_{12}$ (R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm) с помощью неупругого рассеяния нейтронов на спектрометрах НЕРА и ДИН-2ПИ. Взаимодополняющие возможности этих инструментов позволили надежно определить параметры феноменологической модели потенциала КЭП. Примеры спектров, демонстрирующих пики возбуждений, связанных с эффектами КЭП в магнитоупорядоченном состоянии системы $Ho^{11}B_{12}$ при T = 3.5 K, показаны на рис. 30. Измерения, проведенные на ДИН-2ПИ с начальной энергией падающих нейтронов 5 мэВ и энергетическим разрешением в области упругой линии 0.23 мэВ, позволили обнаружить расщепление триплета основного состояния $\Gamma_5^{(1)}$ во внутреннем молекулярном поле. В спектрах, измеренных на НЕРА в широкой области переданных энергий, наблюдалось два хорошо разделенных пика, соответствующих переходам между уровнями КЭП, энергии и интенсивности которых ренормализовывались под действием среднего поля, связанного с наличием АФМ упорядочения. Энергетическое разрешение НЕРА в области упругой линии составляет 0.9 мэВ, что недостаточно для наблюдения низкоэнергетических возбуждений, связанных с расщеплением основного состояния. Следовательно, сочетание экспериментальных данных, измеренных на двух спектрометрах, оказалось решающим для аккуратного определения параметров модели. Расчеты закона рассеяния на основе феноменологического гамильтониана КЭП и среднего молекулярного поля дают хорошее описание экспериментальных спектров, измеренных на обоих спектрометрах.



Рис. 30. Спектры неупругого рассеяния нейтронов для $Ho^{11}B_{12}$ (серые круги), измеренные на ДИН-2ПИ (начальная энергия $E_0 = 5$ мэВ) и НЕРА (конечная энергия $E_f = 4.85$ мэВ) при T = 3.5 К. Красная линия соответствует закону рассеяния S(ω), рассчитанному в модели, включающей как эффекты КЭП, так и среднего молекулярного поля. Голубая пунктирная линия соответствует расчету с учетом только эффектов КЭП без влияния магнитного порядка.

Проведено исследование колебательных спектров соединений Trans-1,3cyclohexanediol, Cis-1,3-cyclohexanediol, Trans-1,2-cyclohexanediol and Cis-1,2cyclohexanediol, имеющих общую химическую формулу $C_6H_{12}O_2$, с помощью неупругого некогерентного рассеяния нейтронов на спектрометре НЕРА (рис. 31).

Присутствие пластической кристаллической фазы обнаружено только в трансфононных изомерах. Рассмотрена дополнительная плотность состояний В разупорядоченной фазе стекла и проведено сравнение с G(v) ротационных I упорядоченных кристаллических фаз в этих конформерах. При температуре жидкого гелия предположительно наблюдались колебательные движения протонов, участвующих в формировании водородных связей между молекулами и остовами молекул. Проводится сопоставление экспериментальных данных с результатами исследований методами BDS и FT-IR и результатами исследований для аналогичных соединений в стекольном состоянии ротационной фазы и кристаллических фаз. Предполагается определить влияние π - π взаимодействия между соседними молекулами на колебательную динамику, а также проанализировать эффекты, связанные с водородными связями О-Н...О типа.



Рис. 31. Схематическое представление молекулярной структуры исследуемых соединений (а). Спектры неупругого некогерентного рассеяния нейтронов (b) и плотности фононных состояний (c) соединения *trans-1,2-сусlohexanediol* при 5 К.

3.8 Прикладные исследования

Проведено исследование механических свойств и микроструктуры неоднородного по объему гибридного материала, структура которого представляет собой композит из мягкого крупнокристаллического (КК) сердечника и прочной субмикрокристаллической оболочки (СМК, размер структурного элемента 0.1-1 мкм). Такая композитная структура характеризуется увеличением параметра равномерного удлинения до образования шейки при растяжении (для СМК материалов характерны малые его значения) при сохранении высоких прочностных свойств, присущих СМК металлу. Подобные архитектурные материалы могут использоваться в областях промышленности, где востребованы изделия стержневого типа и критичным является снижение веса при сохранении прочностных свойств элементов конструкции. С помощью компьютерного моделирования была показана возможность формирования методом винтовой экструзии (ВЭ) в металлических материалах коаксиальной двухкомпонентной структуры типа оболочка–сердечник, сочетающей в себе области с КК и СМК структурами (рис. 32). Процесс ВЭ заключается в продавливании призматической заготовки через матрицу с каналом, содержащим два призматических участка, разделённых участком винтовой формы Определены необходимые для этого условия деформационной обработки ВЭ, наиболее существенные из которых – геометрические параметры винтовых матриц. Данные расчетов были подтверждены измерениями микротвердости по Виккерсу вдоль диаметра шестигранной заготовки, которые показали наличие сформированной в результате ВЭ структуры оболочка– сердечник (рис. 32).

Для изучения особенностей микроструктуры, механических остаточных деформаций, а также кристаллографической текстуры полученного материала на нейтронном фурье-стресс-дифрактометре ФСД было проведено исследование рабочего образца высотой H=10 мм и диаметром D=41 мм, вырезанного из шестигранной заготовки после 4-х проходов ВЭ (рис. 32). С помощью сканирования небольшим рассеивающим объемом 2x2x7 мм вдоль диаметра образца измерены дифракционные спектры при различных значениях координаты X (сканы по линиям L1 и L2, рис. 32).





Рис. 32. а) Схема процесса винтовой экструзии и результаты компьютерного моделирования скорости деформации при ВЭ в объеме деформируемого образца (для 1 прохода ВЭ). b) Карта распределения накопленной деформации Мизеса по поперечному сечению образца. c) Результаты компьютерного моделирования изменения накопленной деформации и размера зерна вдоль радиуса образца (для 1 прохода ВЭ). d) Дифракционные спектры, измеренные при различных значениях координаты X вдоль диаметра образца (скан по линии L1). На вставке показано изменение положения и амплитуды пика (200) в зависимости от координаты X. e) Радиальная и аксиальная деформации кристаллической решетки меди от координаты X (сканы по линии L2). f) Зависимость плотности дислокаций в образце от координаты X в направлении от центра к краю сечения (скан по линии L1).

Анализ интенсивностей дифракционных пиков, проведенный по полученным спектрам, выявил наличие сильной аксиальной текстуры в образце. В центре образца (X=0) текстура наиболее сильная, что видно по изменению интенсивностей пиков (200) и (400) от координаты (рис. 32). Изучение величины и характера распределения деформаций кристаллической решетки в сечении образца позволило заключить, что уровень остаточных напряжений невысок (не превышает условного предела текучести материала, равного в исходном состоянии 250 МПа) при слабо выраженном градиенте остаточных напряжений (рис. 32). Также из уширений дифракционных пиков получены оценки плотности дислокаций в исследуемом материале (рис. 32). Выявленный при этом градиент плотности дислокаций в направлении от центра к краю сечения подтверждает наличие сформированной в заготовке внутренней архитектуры. Работы проводились в рамках сотрудничества с Донецким физико-техническим институтом им. А.А. Галкина.

Одним из перспективных методов современного аддитивного производства (3Dпечати) является селективное лазерное спекание (Selective Laser Melting - SLM). Суть метода заключается в спекании мелкодисперсного порошкового материала (чаще всего, металлического) с помощью лазера по заранее созданной 3D-модели. Изготовление изделия происходит путем последовательного спекания лазером тонких слоев порошкового материала в необходимых участках, совпадающих с сечением 3D-модели, что позволяет создавать изделия с довольно сложной внутренней структурой. В качестве порошкового материала может использоваться довольно широкий спектр современных материалов: полимеры, керамика, стекло, металлы (включая стали и сплавы), композиционные материалы и т.д. В связи с широким потенциалом практического применения SLMтехнологии для изготовления различных промышленных изделий большой интерес представляет вопрос об уровне остаточных напряжений и микродеформаций в данных материалах. С этой целью на дифрактометре ФСД проведены первые эксперименты по изучению остаточных напряжений и текстуры в 3D-образце, изготовленном из порошка аустенитной стали 304 методом SLM (рис. 33). Работы проводились в сотрудничестве с Институтом электроники БАН (София, Болгария) и Техническим университетом Бранденбурга (Котбус, Германия).

Результаты экспериментов показали наличие заметной кристаллографической текстуры в материале (рис. 33), обусловленной процессом рекристаллизации материала при охлаждении из расплавленного состояния. Причем в пределах одной грани образца текстура практически не изменялась, но наблюдалось сильное различие в соотношении интенсивностей дифракционных пиков (текстуре) между различными гранями изделия. Анализ ширин пиков от изучаемого материала не выявил заметного уширения дифракционных линий по сравнению со стандартным образцом, что свидетельствует о низкой плотности дислокаций в материале и крупном размере когерентно рассеивающих областей (кристаллитов). Уровень остаточных напряжений относительно невысок и варьируется в пределах ±200 МПа, что не превышает предела текучести материала (рис. 33). При этом наблюдается как градиент напряжений в пределах одной грани образца, так и заметное различие в уровне напряжений между гранями. По-видимому, основной причиной такого распределения напряжений является выбор конкретных технологических параметров процесса (скорость лазера, фокусировка лазерного пятна, толщина единичного слоя и т.д.), а также неравновесное охлаждение изделия. В дальнейшем предполагается провести эксперименты по изучению механических характеристик данных материалов под действием внешней нагрузки в зависимости от различных технологических параметров SLM-процесса.



Рис. 33. а) Изготовленный SLM-образец. Измерения проводились в средней по высоте части образца на трех гранях (см. красную штриховую линию скана). Справа показаны направления компонент деформации е_X, е_Y и е_Z образца, установленного на ФСД. b) Эффекты текстуры, проявляющиеся в относительных интенсивностях I/Ip дифракционных пиков для разных отражений (hkl), где Ip - соответствующая интенсивность пика для порошкового образца без текстуры. с), d) изменение амплитуд пиков в дифракционных спектрах, измеренных на различных гранях образца, в сравнении с порошковым образцом и связанные с эфектами текстуры. е), f) Измеренные на ФСД остаточные деформации и напряжения в образце SLM.

В течение последних лет, объектом интенсивных исследований и обсуждений является природа процессов, происходящих в субдукционных зонах. Существует ряд моделей на тектонической шкале, однако существенной является информация о деформации на микроскопическом уровне. Исследование предпочтительной кристаллографической ориентации минералов в эклогитах дает возможность изучения процессов деформации в кристаллической части субдукционной океанической литосферы, а также субдукционных континентальных единиц, включающих основные интрузии, эксгумация которых часто происходит в процессах коллизии континентов. На дифрактометре СКАТ проведены исследования текстуры омфацита, гранита и других составляющих минералов в эклогитах [29]. Характерные особенности полюсных фигур (рис. 34) позволили проанализировать напряженно-деформированные состояния в глубине существующих субдукционных зон, термодинамические условия (температуры, давления) и напряженные состояния в процессе экзгумации горных пород.



Рис. 34. а) Полюсные фигуры <001> and {010} клинопироксена и амфибола (согласно Heidelbach and Terry, 2013). В амфиболе наблюдается необычное выравнивание направления {010} вдоль нормали фолиации. (b and c) Полюсные фигуры ретрогрессии амфибола, сформированные ползучестью дислокаций в поздней стадии экзгумации независимо из омфацита.

Проведено исследование изменений текстуры образцов Ti-6Al-4V, произведенных с применением трех различных аддитивных производственных процессов (электроннолучевое плавление (EBM), селективное лазерное плавление (SLM) и лазерное осаждение металлической проволоки (LMwD)) методами нейтронной дифракции по времени пролета и дифракции обратно – рассеянных электронов [30]. Для LMwD образца также проведены дополнительные измерения верхних и нижних частей для определения потенциальной вариации текстуры в областях вблизи и вдали от поддерживающей подложки в производственном процессе. Установлено, что наиболее сильная текстура образуется в образце, полученном процессом LMwD, а текстуры образцов, полученных с применением процессов EBM и SLM более слабы и сравнимы по порядку величины, что согласуется с предыдущими микроструктурными исследованиями (рис. 35). В LMwD образце наблюдалась вариация текстуры, более выраженной для части образца вблизи подложки вдоль кристаллографического направления [112] α-фазы.



b)

Рис. 35. а) Пример типичного нейтронного дифракционного спектра образца EBM Ti-6Al-4V. Показаны расчетны положения дифракционных пиков и индексы Миллера фаз α-Ti and β-Ti. b) Полюсные фигуры α-фазы четырех образцов. Стрелками отмечены области с наибольшей интенсивностью. Также показаны соответствующие им плоскости скольжения в ГПУ структуре.

Проведено исследование размера, морфологии, фазового состава и объемной доли дисперсных выделений в высокопрочной среднеуглеродистой стали, подвергнутой различным отпускам в диапазоне температур до 600 °С методами малоуглового нейтронного рассеяния, рентгеновской и нейтронной дифракции [31]. Совместное использование взаимодополняющих методов позволило установить кинетику структурных изменений дисперсных выделений при отпуске стали. Рост температуры отпуска до 300 °C приводит к уменьшению количества остаточного аустенита. При температуре отпуска 300 °C начинается и продолжается вплоть до 600 °C рост частиц Fe3C вместо остаточного аустенита. При этом фазы остаточного аустенита и цементита установлены при помощи нейтронной дифракции. А изменения размеров дисперсных частиц фаз проанализированы при помощи малоуглового нейтронного рассеяния. Результаты не противоречат ранее полученным данным локального метода просвечивающей электронной микроскопии. Проведенное комплексное исследование при помощи методов дифракции и рассеяния рентгеновского излучения и нейтронов позволило получать достаточно полную информацию о дисперсных выделениях в сталях.

Исследованы превращения остаточного аустенита при закалке и отпуске конструкционной высокопрочной среднеуглеродистой стали Cr-Ni-Mo-V композиции марки З8ХНЗМФА с помощью рентгеноструктурного фазового анализа и метода дифракции нейтронов [32]. В изделиях небольших сечений (до 25 мм) определено количество остаточного аустенита после закалки, а также закалки и высокого отпуска (включая двукратный отпуск). В образцах после закалки количество остаточного аустенита составляет около 3 %, в образцах после закалки и высокого отпуска – менее 0,5 %. Характер распределения остаточного аустенита и морфология мартенсита после закалки стали, а также закалки и высокого отпуска также исследовались с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что в структуре закаленной стали преобладает мартенсит реечной морфологии, количество которого составляет 90-95 %, количество мартенсита самоотпуска невелико и составляет 5-10 %. Проведено исследование превращения остаточного аустенита при высоком отпуске стали на высокоскоростном дилатометре. Показано, что в ряде случаев остаточный аустенит превращается в смесь карбидов и α-фазы при нагреве в процессе отпуска, а в других образцах из той же заготовки превращение остаточного аустенита происходит во вторичный мартенсит в процессе охлаждения с температуры выдержки при отпуске. Повторный отпуск слабо влияет на количество остаточного аустенита и на уровень плотности дислокаций, вызывая изменение формы карбидов с пластинчатой на глобулярную и уменьшение их размеров.

Предложен новый метод количественного анализа остаточного аустенита в текстурированных сталях с помощью метода нейтронной дифракции, основанный на полном ориентационном усреднении и калибровке по эталонным образцам для надежной оценки малых фракций аустенита, рис. 36 [33]. В отличие от данного метода, традиционные методы не учитывают влияния кристаллографической текстуры и основываются на а priori

параметрах. Новый метод позволяет определять содержание остаточного аустенита до 0.1 % по объему. С помощью метода проведено определение фракций остаточного аустенита в пределах 0.13–2.9% в образцах среднеуглеродистой мартенситной стали, закаленной при разных температурах.



Рис. 36. а) Нейтронный дифракционный спектр, измеренный на дифрактометре СКАТ для сэндвич – подобного эталонного образца, содержащего 10.58 % аустенита по массе. b) Соседние дифракционные пики α- и γ- фаз железа, измеренные с помощью дифракции по времени пролета на сэндвич – подобных образцах с различным количеством частей аустенита (γ-Fe), размещенных на подложке из АРМКО - железа (α-Fe).

На дифрактометре EPSILON проведено исследование остаточной деформации образца оникса из горы Ноён Монголии с помощью нейтронной дифракции [34]. Территория горы Нойон в южной Монголии находилась под воздействием сильнейшего тектонического столкновения в юрский период и все еще находится в зоне активной сейсмической активности. Остаточную деформацию измеряли в шести положениях вокруг цилиндрической оси образца с шагом 30°. Проанализированы пять различных плоскостей кристаллографической решетки кварца ((10-10), (01-11), (11-20), (01-12), (11-21)). Было обнаружено почти синусоидальное поведение остаточного напряжения вокруг цилиндрической оси образца в радиальном направлении.

На спектрометре нейтронной радиографии и томографии исследован древнеславянский топор, датируемый X веком нашей эры. В данный момент сотрудники Института Археологии РАН ведут работы по исследованию технологии изготовления этого топора и определяют степень сохранности этого объекта. Это связано с выяснением культурологического происхождения топора: норманская группа (викинги) или локальное, древнерусское происхождение. Нейтронная томография указывает на процессы распространения дефектов в толще топора, что может указывать на механические повреждения (рис. 37).



Рис. 37. Фотография (слева) и результаты 3D реконструкции на основе нейтронной томографии (справа) древнеславянского топора.

С целью изучения влияния различных режимов термообработки на распределение остаточных напряжений и микродеформаций в сварных швах на дифрактометре ФСД была исследована серия из цилиндрических образцов (отрезков труб) из стали Т24. Работы проводились в рамках сотрудничества с Техническим университетом Остравы (Чешская Республика). Жаростойкая сталь T24 (7CrMoVTiB 10 – 10) была разработана в Германии для выполнения сварочных работ без термической обработки. Трубы из этой стали часто используются для строительства мембранных стенок испарителей в котлах современных тепловых электростанций. При этом процедуры запуска многих заводских установок сопровождались образованием трещин в однородных сварных швах стали T24, что связано с коррозионным растрескиванием под воздействием внутренних напряжений, вызванным наличием атомарного водорода, который попадает в расплавленный металл и остается в нем после затвердевания. Для снижения риска растрескивания сварных швов стали T24 были разработаны и реализованы специальные меры, включающие отжиг котлов и др.

В экспериментах сканирование поперек сварного шва образца выполнялось в широком диапазоне по координате X с небольшим рассеивающим объемом размером 2x2x10 мм³, который выделялся радиальными коллиматорами. Из полученных в результате обработки экспериментальных данных значений параметров решетки и коэффициентов

ширин дифракционных пиков в зависимости от межплоскостного расстояния *d*_{hkl} были определены компоненты тензоров остаточных деформаций и напряжений, а также микродеформации в исследуемых образцах в области сварного шва. Уровень остаточных напряжений в изученных образцах довольно умеренный и достигает максимальных значений по амплитуде (в диапазоне от -235 до 250 МПа) в области сварного шва и окружающей зоны термического влияния (3ТВ). Такой сравнительно низкий уровень остаточных напряжений объясняется правильным подбором параметров сварочного процесса, при котором в материал вводится оптимальное количество теплоты, достаточное для соединения частей образца, но не вызывающее при этом сильных напряжений. Следует отметить, что профиль распределения остаточных напряжений вдоль координаты скана Х довольно сильно различается для образцов с различной термообработкой (Рис. 38).

Для образцов А, В и С максимальный уровень плотности дислокаций наблюдался в областях ЗТВ, достигая значительных величин $1.9 \div 2.5 \cdot 10^{15}$ м², при этом в самом центре сварного шва наблюдался небольшой спад (локальный минимум) в плотности дислокаций (рис. 38). Примечательно, что для образца D в результате термообработки PWHT (740 °C / 2 часа) плотность дислокаций нивелируется до весьма низких значений на уровне основного металла. Высокий уровень плотности дислокаций в зонах ЗТВ также сопровождается заметным снижением интенсивностей и уширением профилей пиков. При этом положение максимумов плотности дислокаций довольно хорошо совпадает с провалами в профилях интенсивности пиков. Это может быть вызвано образованием бейнитной структуры и выпадением фаз твердых карбидов и нитридов, которые препятствуют движению дислокаций. Для уточнения состава и морфологии вторичных фаз планируется выполнить ряд экспериментов по дифракции электронов и просвечивающей электронной микроскопии.



Рис. 38. Распределения остаточных напряжений при сканировании поперек сварного шва для серии образцов из жаростойкой стали T24 с различной термообработкой (a-d). Маркировка образцов: Specimen A – исходный (as welded); Specimen B – отжиг при 450 °C / 48 часов; Specimen C – отжиг при 450 °C / 48 часов + отжиг при 530°C / 48 часов; Specimen D: PWHT при 740 °C / 2 часа. Распределения плотности дислокаций, полученные из дифракционных данных, в зависимости от координаты X для серии образцов из жаростойкой стали T24 с различной термообработкой (e). Карта интенсивности для дифракционного пика (211) при сканировании поперек сварного шва для образца C (f).

На ФСД также были проведены первые нейтронные эксперименты по изучению эволюции деформации решетки магниевого сплава AZ31 при комнатной температуре в зависимости от приложенной нагрузки, а также эксперименты по изучению зависимостей макроскопической деформации от приложенного напряжения при комнатной и повышенной температурах (150 °C). Цилиндрические образцы были вырезаны из заготовки в двух направлениях: продольном (RD) и поперечном (TD) направлению прокатки исходного материала. Магниевые сплавы относятся к группе легких конструкционных материалов и обладают уникальными свойствами, такими как высокая удельная прочность (отношение предела текучести к плотности), превосходная демпфирующая способность и высокая теплопроводность. Эти свойства предопределяют широкое индустриальное применение магниевых сплавов, например, в автомобильной и аэрокосмической промышленности. Основным ограничением для более широкого использования магниевых сплавов является их ограниченная пластичность и плохая формуемость при комнатной температуре. Процессы формования обычно требуют различных траекторий деформации, поэтому весьма актуальным является изучение механического поведения магниевых сплавов, при котором траектория деформации изменяется при комнатной температуре.

Для исследуемых образцов наблюдалось различное поведение макроскопической деформации при комнатной и повышенной температуре. Такое поведение, по-видимому, обусловлено тем фактом, что пластическая деформация осуществляется скольжением дислокаций и образованием двойников, которые активируются при повышенной температуре. В ходе нейтронного эксперимента образцы магниевого сплава AZ31 подвергались одноосному сжатию с последующей сменой нагрузки на одноосное растяжение. Дифракционные спектры регистрировались одновременно двумя 90°детекторами при двух направлениях вектора рассеяния: в направлении, параллельном приложенной нагрузке (детектор AL) и в направлении, перпендикулярном приложенной нагрузке (детектор AR). Кроме того, для образца TD эксперимент проводился при двух ориентациях образца: исходной («Ориентация 1») и после поворота образца вокруг аксиальной оси на 90° («Ориентация 2»). Результаты экспериментов показали, что в дифракционных спектрах в ходе нагружения материала наблюдаются сильные изменения интенсивности отдельных рефлексов, обусловленные процессом двойникования (рис. 39). Так в первой части деформационной траектории (сжатие) наблюдался процесс двойникования, что выражалось в появлении отражений типа (002), представляющих ориентацию растянутых двойников. При изменении пути деформации на растяжение рефлекс (002) практически полностью исчезает, что связано с активацией противоположного процесса – раздвойникования. Параметры кристаллической решетки а

J2

и *с* и микродеформация, оцененная из уширений дифракционных пиков, демонстрируют сходное довольно сложное деформационное поведение для образцов, вырезанных в направлениях RD и TD (рис. 39).



Рис. 39. Изменения в дифракционных спектрах и картах интенсивности (участки 1.27-1.64 Å и 2.3-2.85 Å) в зависимости от приложенной нагрузки образца TD, ориентация 1, детектор AL ($\vec{Q} || TD$) (a) и детектор AR ($\vec{Q} || ND$) (b). Параметры кристаллической решетки *a* (c) и *c* (d), усредненная микродеформация (e), оцененная из уширений дифракционных пиков.

На дифрактометрах Эпсилон и ФСД проведены исследования внутренних напряжений и деформаций в композитах Al/SiC_p in situ в процессе проведения теста на растяжение до разрушения образца (рис. 40). Экспериментальные результаты сравнивались с расчетами в рамках упруго-пластической самосогласованной модели. Обнаружено, что

фазовые напряжения теплового происхождения релаксируют в начале пластической деформации композита Al/SiC_p. Эволюция решеточных деформаций может быть корректно описана с помощью упруго-пластической самосогласованной модели с учетом релаксации исходных напряжений. Главную роль в упрочнении исследуемых композитов играет передача напряжений в фазу SiC_p, а также жесткость Al матрицы [35].



Рис. 40. Нейтронные дифракционные спектры порошка SiC при двух температурах, измеренные на дифрактометре ФСД и композита Al/SiC_p при комнатной температуре, измеренные на дифрактометре Эпсилон (а). Экспериментальные и расчетные зависимости общего напряжения и напряжения по фон Мизесу от деформации (b).

Также на дифрактометре Эпсилон исследовалось поведение напряжений в обеих фазах композита Al/SiC_p при термическом циклировании в процессе *in situ* теста на сжатие. Подтверждено, что межфазные напряжения могут быть обусловлены различием коэффициентов термического расширения усиливающей фазы и матрицы, приводящего к различному поведению фазовых объемов при нагревании или охлаждении. Показано, что экспериментальные результаты могут быть описаны с помощью термомеханической самосогласованной модели. Также проведено исследование упруго-пластической

деформации, позволившее проанализировать поведение полного тензора напряжений в обеих фазах композита и рассмотреть его разложение на девиаторную и гидростатическую компоненты. С помощью новой термомеханической самосогласованной модели показано, что упрочнение композитов Al/SiC_p связано с переносом напряжений от пластически деформируемой матрицы Al2124 к упруго деформируемой упрочняющей фазе SiC_p, при этом термическая релаксация напряжений не оказывает существенное влияние на общие свойства композита [36].

Перспективными прототипами для создания новых легких материалов с улучшенными механическими свойствами и экологическими характеристиками являются биоминеральные композиты, среди которых – материалы раковин моллюсков. На дифрактометре Скат проведено исследование глобальной кристаллографической текстуры и фазового состава раковин двустворчатых моллюсков [37]. Выявлено, что раковины моллюсков рода *Mytilus* состоят из двух фаз – кальцита и арагонита. При этом текстура фазы кальцита имеет очень острый характер для моллюсков видов Mytilus galloprovincialis, Mytilus trossulus, Mytilus edulis. Кристаллографическая текстура раковин двустворчатых моллюсков имеет различный характер для разных фаз (кальцит, арагонит), рис. 41. Исследована текстура и фазовый состав раковин Ostrea edulis, Mya arenaria. Оказалось, что раковины Ostrea edulis состоят в основном из кальцита, в то время как у Mya arenaria из арагонита. Измерения текстуры других образцов раковин, принадлежащих к роду Mytilus, показывают хорошую воспроизводимость результатов. Кристаллографическая текстура может явиться новым признаком для классификации двустворчатых моллюсков. Также, изменяясь с течением времени, она может помочь понять процессы фоссилизации минерального скелета. Поэтому проводились исследования текстуры двустворчатых моллюсков, принадлежавших к другим родам в семействе *Mytilus*, а также ископаемых раковин. Начаты исследования текстуры раковин пресноводных моллюсков с целью выяснения влияния условий обитания на формирование преимущественных ориентировок в раковинах.



Рис. 41. Полюсные фигуры раковин различных видов моллюсков *Mytilus* (a). Пример нейтронного дифракционного спектра раковины *Mytilus edulis* (b). Схематическое представление механизма возникновения максимума в полюсной фигуре (006) для фазы кальциты раковин моллюсков *Mytilus* (c).

Проведены исследования процессов старения в образцах бетона, предназначенного для долговременного хранения радиоактивных алюминиевых отходов. Такой бетон должен обладать стабильными механическими, физическими и химическими свойствами. Проведено сравнение суммарных спектров, измеренных с интервалом в один и два года для образцов разного химического состава. Измерения проводились в одинаковых условиях. Выявлено, что для одного из образцов при измерениях через один год фон резко вырос, что, вероятно, связано с продолжением реакций, сопровождающихся высвобождением водорода. Еще через год этот процесс прекратился. Для других образцов такого процесса не наблюдалось. Однако во всех образцах через два и три года после изготовления продолжаются процессы кристаллизации, поскольку наблюдается рост дифракционных рефлексов. Это может приводить со временем к нарастанию анизотропии физических свойств. Показано, что среди исследованных образцов на основе матрицы СЕМ III наибольшей структурной стабильностью через три года после изготовления образец без добавления LiNO₃ [38].

На дифрактометре Эпсилон с использованием камеры трехосного сжатия проведено исследование образцов песчаника при воздействии аксиального, сдерживающего давления и давления в порах (рис. 42). Целью проведения экспериментов было выяснение особенностей деформационных механизмов в образцах горных пород при внешних и внутренних нагрузках, использующихся в качестве резервуаров при исследовании геотермальной энергии.



Рис. 42. Нейтронный дифракционный спектр образца песчаника, измеренный в камере трехосного сжатия в процессе *in situ* экспериментов на дифрактометре Эпсилон (слева). Рассчитанный псевдомодуль Юнга минерала кварц (справа).

Проведено исследование внутренней структурной организации и фазового состава фрагмента Челябинского метеорита методами нейтронной дифракции, томографии, оптической и Рамановской спектроскопии [39]. Определен объемный минеральный состав и пространственное распределение различных компонентов (рис. 43). В дополнение к ранее обнаруженным фазам оливина, ортопироксена, плагиоклаза и троилита, полученные данные указывают на наличие фазы камасита (FeNi) в исследуемом фрагменте. Обнаружено гетерогенное распределение железа в фазах оливина и ортопироксена, проведены морфологические расчеты для анализа пространственного распределения металлических компонентов.



Рис. 43. Фото исследуемого фрагмента Челябинского метеорита (а). Нейтронный дифракционный спектр фрагмента, измеренный на дифрактометре ДН-12 и обработанный методом полнопрофильного анализа (b). Фрагменты 3D модели внутренней организации исследуемого фрагмента, полученной с помощью нейтронной томографии. Розовые области соответствуют металлическим включениям (с).

4. ОСНОВНЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Проведена модернизация головной части - разветвителя 10-го канала реактора ИБР-2 с действующим рефлектометром ГРЭИНС (канал 10б) с целью улучшения характеристик двух пучков (каналы 10а, 10б). Выполнен демонтаж старой головной части. Установлен (рис. 44) новый разветвитель пучка с двумя фоновыми прерывателями дискового типа (фирма МИРРОТРОН, Венгрия). Канал 10а, ранее снабженный отклонителем пучка, оптимизирован для последующей установки на нем спектрометра малоуглового рассеяния и имиджинга.



Рис. 44. Новая головная часть канала 10 в кольцевом коридоре реактора ИБР-2, состоящая из двух нейтроноводов и фоновых прерывателей дискового типа, установленных в соответствующие технологические разрывы.

В рамках реализации проекта «Система нейтронного *operando* мониторинга и диагностики материалов и интерфейсов для электрохимических накопителей энергии на ИЯУ ИБР-2» (ЭЛХИМ_НР) усовершенствована электрохимическая ячейка для экспериментов по нейтронной рефлектометрии. Новый дизайн ячейки (рис. 45) в конфигурации «пучок снизу» позволяет проводить ее заполнение электролитом контролируемым образом. Модификация ячейки позволила существенно снизить расход в экспериментах дорогостоящих дейтерированных электролитов, а также сделала возможным проведение экспериментов по вариации контраста с более высокой точностью в отношении контроля соотношения смешиваемых легких и тяжелых компонент электролитов.



Рис. 45. Дизайн электрохимической ячейки для нейтронной рефлектометрии и ее сборка и установка для эксперимента на рефлектометре ГРЭИНС.

ГРЭИНС Также на проведена реконструкция защиты 10го канала В экспериментальном зале ИБР-2, в результате которой расширена комната образца. Совместно с отделом НЭОКС ЛНФ проведено тестирование систем сбора и накопления данных для двухкоординатных позиционно-чувствительных детекторов. Использовалось три типа систем: две системы сбора данных, созданные в ЛНФ, и коммерческий аналоговоцифровой преобразователь, который настраивался в ЛНФ для работы с ПЧД детектором. Для всех систем продемонстрированы рабочие диапазоны, в которых корректность данных не вызывает сомнения. Представлены рекомендуемые параметры систем, а также определены ошибки в их работе, которые уменьшают рабочий диапазон.

Рассмотрены возможности оптимизации начальной структуры границы раздела «твердое тело – жидкость» в экспериментах *in situ* по нейтронной рефлектометрии с целью максимизации слабых изменений в кривых зеркального отражения при небольших изменениях границы раздела [40,41]. Последняя моделируется в виде несущего слоя на подложке, который находится в контакте с раствором и на который из раствора с течением времени осаждается адсорбционный слой (толщина вплоть до 2000 Å). Предложенная процедура оптимизации отрабатывалась для начальной конфигурации электрохимической границы раздела, где при замыкании электрической цепи из жидкого электролита с ионами лития на металлический электрод с кремниевой подложкой осаждается адсорбционный переходной слой твердого электролита (рис. 46). Изучение конкретной системы позволяет ввести ограничения на варьирование параметров границы раздела, что существенно упрощает решение оптимизационной задачи. Работа выполнялось совместно с Физическим факультетом КНУ имени Тараса Шевченко (Киев, Украина).



Рис. 46. (а) Зависимость оптимальных значений толщины несущего слоя d1 (кривая 1), ПДР несущего слоя ρ1 (кривая 2), ПДР раствора ρs (кривая 3) от толщины адсорбционного слоя d2 при фиксировании других параметрах. (б) Зависимость чувствительности рефлектометрического эксперимента от толщины и плотности адсорбционного слоя - χ2 (d2, ρ_2) для медного электрода.

На рефлектометре ГРЭИНС проведена доработка модулей (исправление ошибок, добавление нового функционала) программного пакета SONIX+ для управления установкой. Проведена реорганизация коммуникаций: заменены старые и проложены новые кабели системы управления. Заменена вакуумная система.

В рамках развития дифрактометра ФСД планируется изготовить новый фурьепрерыватель с усовершенствованной конструкцией и улучшенными характеристиками, который будет представлять собой систему ротор-статор в вакуумном кожухе (Рис.47). Отличительной особенностью прерывателя является наличие реальных радиальных щелей, вырезанных в материале пластины статора и диска ротора, с поглощающим покрытием из изотопа бора ¹⁰В. В качестве источника сигналов пикапа предполагается использовать лазерный луч, проходящий через щели прерывателя, что позволит измерять реальную функцию пропускания, в точности соответствующую модуляции нейтронного пучка. Подобная конструкция обеспечит более точное ПИД-регулирование, отсутствие фазовой ошибки (сдвига фазы пикап сигнала по отношению к нейтронному сигналу), отсутствие поглощения и рассеяния на материале диска статора, меньшую вибрацию и низкий уровень гамма-фона. Таким образом, все это позволит значительно повысить качество дифракционного спектра, т.е. уменьшить фон, увеличить интенсивность спектра и улучшить профиль и симметричность дифракционного пика. Контракт на изготовление нового фурье-прерывателя для дифрактометра ФСД заключен с фирмой Airbus Defence and Space (Германия). В настоящее время выработаны и согласованы конструкция, основные технические решения и параметры, начаты работы по изготовлению основных узлов фурье-прерывателя и системы управления.



a)

Рис. 47. Модель нового фурье-прерывателя ФСД: а) в полной комплектации в вакуумном кожухе, б) внутреннее устройство прерывателя.

Также на ФСД выполнен ряд работ в рамках развития окружения образца. В частности, установлен циркуляционный охладитель Lauda UC4 (чиллер) для зеркальной печи MF-2000, используемой для исследования поведения материалов при высокой температуре. На одноосной нагрузочной машине механического типа LM-29 проведена адаптация и установка нового датчика силы (Fmax=125 kN), что существенно расширило диапазон доступных нагрузок на образце. Приобретены, испытаны и установлены новые экстензометры EpsilonTech для измерения макродеформации образца при комнатной и высокой температурах.

На 13 канале реактора ИБР-2 совместно с отделом НЭОКС продолжены работы по развитию фурье-дифрактометра FSS. На FSS перед обоими 90°-детекторами Ost и West установлены радиальные коллиматоры и проведены первые эксперименты с выделением малого рассеивающего объема в образце. На выходе зеркального нейтроновода FSS

установлена и протестирована новая автоматизированная диафрагма (JJ X-RAY, Дания), которая позволяет оперативно формировать падающий пучок нейтронов нужных размеров на исследуемом образце. Для улучшения характеристик дифрактометра был установлен новый зеркальный нейтроновод с вакуумным кожухом, что позволило увеличить поток в области коротких длин волн в несколько раз. Нейтроновод спроектирован плоскопараллельным в горизонтальной плоскости (ширина окна 10 мм) и линейно сходящимся в вертикальной плоскости (высота входного окна 126 мм, выходного – 50 мм). Секции нового нейтроновода имеют суперзеркальное покрытие стекол на основе Ni/Ti с критическим индексом m=2 (рис. 48). Радиус кривизны нейтроновода составляет R=1900 м, при этом характеристическая длина волны равна λ_c =0.95 Å. Тестовые эксперименты показали, что произведенная замена нейтроновода значительно расширяет рабочий диапазон в области малых длин волн и позволяет уверенно регистрировать до 14 дифракционных пиков в ферритной стали (рис. 48). Сравнительный анализ спектральных распределений (рис. 48), измеренных со старым и новым нейтроноводами, показал, что имеется существенный сдвиг спектра в область коротких длин волн ($\Delta\lambda \approx 1.4$ Å). При этом наблюдается значительное снижение фона от быстрых нейтронов и гамма-излучения. Аналогичное сравнение для дифракционных RTOF-спектров высокого разрешения увеличение коротковолновой показало значительное интенсивности В области разрешающей способности дифракционного спектра. Уровень дифрактометра, определенный по стандартному образцу, составляет $\Delta d/d \approx 5.5 \cdot 10^{-3}$ при d = 2 Å, рабочий диапазон межплоскостных расстояний $d_{hkl} = 0.5 \div 3.5$ Å. Для проверки чувствительности прибора к сдвигам и уширениям дифракционных пиков был выполнен эксперимент по сканированию образца стальной пластины EBW толщиной 10 мм, сваренной с помощью электронно-лучевой сварки. Малый рассевающий объем (gauge volume) размером 2x2x10 мм³ в глубине материала образца выделялся с помощью радиальных коллиматоров, установленных перед детекторами Ost и West. По результатам измерений для образца стальной пластины EBW получены распределения микродеформаций, оцененные из уширений дифракционных пиков по сравнению со стандартным образцом, а также распределения остаточных деформаций и напряжений (рис. 48).



Рис. 48. Вакуумный кожух и зеркальные секции нового зеркального нейтроновода FSS на 13 канале ИБР-2 (а). Дифракционный RTOF-спектр высокого разрешения от образца железа ARMCO, измеренный на FSS и обработанный по методу Ритвельда (b). Сравнение спектральных распределений, измеренных на FSS со старым и новым нейтроноводами (c). Распределения напряжений, измеренные в образце EBW (d).

На рефлектометре РЕМУР созданы три канала регистрации вторичного излученияспин-флипных нейтронов, заряженных частиц и гамма-квантов (рис. 49). Для параметров спектрометра, разрешение по волновому вектору нейтронов 10%, длине волны нейтронов 1.5 Å, сечении пучка нейтронов 0.1 см² и потоке нейтронов 2×10⁴ n/cm²/s в случае исследуемого слоя толщиной 5 нм доступно для исследований: в канале регистрации заряженных частиц 22 изотопа, в канале регистрации гамма-квантов более 100 изотопов, в канале регистрации спин-флипных нейтронов минимальное значение намагниченности слоя составляет 1Гс. Дальнейший прогресс, при котором для исследований может стать доступна вся таблица элементов Менделеева, связан с увеличением интенсивности нейтронов(10 раз), понижением фона быстрых нейтронов и гамма-квантов из активной зоны (5 раз), а также использования в исследуемых структурах суперзеркального отражателя нейтронов (разрешение 1 Å).



Рис. 49. Вверху: элементы канала заряженных частиц- спин-флиппер, магниты ведущего поля, электромагнит, спин-флиппер, анализатор поляризации в защите. Справа показаны зависимости интенсивности отражённых нейтронов для четырёх спиновых переходов нейтрона, интенсивности вторичного излучения для двух структур, отличающихся положением от отражателя нейтронов (5 и 15 нм) магнитного (две верхние кривые) и поглощающего (две нижние кривые) слоёв. Средний ряд: канал регистрации заряженных частиц- ионизационная камера и экспериментальные данные. Внизу: полупроводниковый детектор гамма излучения и экспериментальные данные.

В рамках работ по созданию макетной конфигурации спектрометра СЭМУРН спроектированы новые катушки спиновых ротаторов с системой водяного охлаждения (рис. 50), рассчитанные на длительную работу с пилообразными импульсами тока с амплитудой до 200А, обеспечивающих при этом требуемые характеристики по создаваемым магнитным полям. Согласно расчетной модели, построенной в программе SolidWorks (рис. 50), применение жидкостного охлаждения даст возможность увеличить градиент магнитного поля до 15 x 10^4 Гаусс/с. Новые параметры позволят провести методические измерения на 9 канале ИБР-2 на прототипе СЭМУРН спектрометра с увеличенной чувствительностью. Радиаторы водяного охлаждения спиновых ротаторов (рис. 50) и магнитопроводы из стали АРМКО созданы в мастерских ЛНФ. Часть радиаторов для силовой электроники уже

изготовлена и готова к использованию (рис. 50). Закуплены необходимые чиллеры с мощностью охлаждения порядка 10 кВт для циркуляции охлаждаемой воды через контуры охлаждения катушек спиновых ротаторов и силовой электроники. В настоящее время по разработанной конструкторской документации ведется изготовление электромагнитных катушек и соответствующей системы их охлаждения.



Рис. 50. а) Проект катушки спинового ротатора с системой охлаждения. Радиаторы охлаждения и магнитопроводы, замыкающие магнитные линии проектируются из стали АРМКО. b) Распределение температуры в спиновом ротаторе с применением жидкостного охлаждения. c) Радиаторы водяного охлаждения спиновых ротаторов. d) Радиатор из латуни с воздушно-жидкостным охлаждением для транзисторов питающей электроники.

Продолжена модернизация спектрометра ЮМО. Основными направлениями работ были: разработка дополнительного сменного коллиматора, расширение возможностей по исследований окружению образца, проведение с новым типом позиционночувствительного детектора. Развивается программное обеспечение спектрометра. В частности, совместно с ЛИТ разработаны алгоритмы, написан и проверен код, проведены измерения с помощью новой программы обработки экспериментальных спектров для позиционно-чувствительного детектора в случае изотропного рассеяния [42]. Проведены эксперименты для оценки необходимого времени измерения образцов на спектрометре ЮМО. Сделаны оценки качественно необходимого времени эксперимента для одно- и двухдетекторного вариантов. Показано, что использование двухдетекторной схемы

проведения эксперимента сокращает время на измерение более чем вдвое. При решении структурных задач с использованием современных программ двухдетекторная система дает новый качественный уровень данных, используемых при дальнейшем анализе. Результаты работы могут быть использованы при планировании экспериментов на спектрометре ЮМО и при модернизации установки, а также на экспериментальных установках, использующих методику time-of-flight. Более подробно результаты изложены в [43].

На спектрометре ЮМО проведены эксперименты, направленные на получение спектров, потоков и фотографирование замедлителя (рис. 51). Для их проведения мощность реактора была снижена до 400 кВт, демонтирован компенсатор трубы детекторов на спектрометре. Проведена установка и юстировка позиционно-чувствительного детектора относительно пучка. Для фотографирования применялась методика камеры обскура. Измерения проводились на воздухе. Пролетная база составляла свыше 31 метра. Расстояние от точечного коллимационного отверстия составило около 14 метров. Установлен стабильный характер нейтронного спектра. Показано что в максимуме потока и в его минимуме на гребенчатом замедлителе спектр тепловых нейтронов не отличается по зависимости от длины волны нейтрона. Оценка соотношения интегрального потока во впадине к потоку в гребне составило 5 раз. В период летнего ППР гребенчатый замедлитель был демонтирован и позже установлен в прежнее положение. Проведенные измерения показали высокую точность установки замедлителя в прежнее положение.



Рис. 51. Спектр, полученный на позиционно-чувствительном детекторе в геометрии камеры обскура при пролетном расстоянии замедлитель –детектор 30 метров, точечная кадмиевая диафрагма – детектор – 14 метров.

Также проводились работы с использованием нового и нестандартного оборудования для спектрометра, Проведены измерения в измерительной ячейке, заполненной кислородом с одновременным контролем процесса разряда в модельной системе для литиевых батарей. С помощью установки давления, полученной из МИФИ, проведено исследование заполнении пор в гранулах негидрофобизированного и гидрофобизированного SiO₂, модифицированного алкилсиланом, в диапазоне давлений от атмосферного до 800 бар (рис. 52).



Рис. 52. Кривые МУРН, полученные для образца МСМ-41-С1 при изменении давления с D₂O (слева) и 38% D₂O+62% H₂O (справа).

В рамках модернизации спектрометра НЕРА произведена замена конечной части обычного зеркального нейтроновода (m = 1) длиной 25 м (полная длина всего нейтроновода около 100 м) на суперзеркальный нейтроновод с вертикальной фокусировкой (m \approx 5), спроектированный и изготовленный компанией Swiss Neutronics. Средний фактор выигрыша по потоку тепловых и холодных нейтронов в положении образца составил около 1.5 (рис. 53).





a)



Рис. 53. а) Элементы суперзеркального нейтроновода с вертикальной фокусировкой для спектрометра НЕРА. b, c) Спектральное распределение плотности нейтронного потока, измеренное различными детекторами на образце ванадия до (май 2018 г.) и после (ноябрь 2018 г.) замены конечной части старого нейтроновода (m = 1) на новый суперзеркальный с вертикальной фокусировкой (m=5).

На рефлектометре РЕМУР проведены исследования расходимости нейтронного микропучка из торца плоского волновода в зависимости от длины волны нейтронов и ширины волноводного канала [44]. Полученные экспериментальные данные описываются условиями дифракции Фраунгофера на узкой щели. Расходимость микропучка за вычетом угловой расходимости начального пучка и углового разрешения детектора линейно растёт с увеличением длины волны нейтронов и уменьшается обратно пропорционально с ростом ширины волноводного канала (рис. 54). Дополнительные измерения на рефлектометре NREX (reactor FRM-II, Garching, Germany) с фиксированной длиной волны подтвердили, что расходимость микропучка уменьшается обратно пропорционально с ростом ширины волноводного канала.



Рис. 54. а) Геометрия эксперимента с нейтронным микропучком. b) Расходимость микропучка за вычетом угловой расходимости начального пучка и углового разрешения детектора в зависимости от длины волны нейтронов (вверху, ширина канала 100 нм (1), 120 нм (2), 140 нм (3) и 180 нм (4)) и от ширины волноводного канала (внизу, $\lambda = 4.26$ Å (1), 3.0 Å (2) и 2.0 Å (3)). c) Зависимость интенсивности микропучка от угла рассеянного пучка для ширины канала 180 нм и фиксированного угла скольжения начального пучка: 0.152° (вверху), 0.281° (середина), 0.369° (внизу).

Разработан метод каналирования поляризованных нейтронов для определения слабой намагниченности плёнок порядка 100 Гс [45]. Для этого используют резонансную волноводную структуру, в которой исследуемая магнитная плёнка с низкой плотностью длины рассеяния (ПДР) нейтронов помещается между двумя немагнитными слоями с высокой ПДР (рис. 55). Внутри магнитной плёнки образуются резонансно усиленные нейтронные стоячие волны, у которых положение резонансов по энергии нейтронов зависит от величины намагниченности и знака поляризации падающего пучка. Нейтроны распространяются вдоль среднего слоя и выходят из торца плёнки в виде узкого расходящегося микропучка. В эксперименте на рефлектометре РЕМУР регистрировался спектр микропучка для начальной поляризации «+» и «-». Из экспериментальных значений положений пиков резонанса порядка n=0 для спина «+» и «-» определена намагниченность плёнки TbCo11(150 нм). Полученная с помощью нейтронов кривая намагничивания плёнки в абсолютных единицах совмещалась с петлёй гистерезиса, измеренной в относительных единицах с помощью метода XMCD (рентгеновский магнитный циркулярный дихроизм).

Намагниченность насыщения плёнки составила около 10 кГс. Чувствительность метода составляет около 50 Гс.



Рис. 55. Профиль плотности длины рассеяния резонансной волноводной наноструктуры (a), геометрия прохождения нейтронного пучка (b), кривая намагничивания (c), спектры рассеянных нейтронов, измеренные на рефлектометре РЕМУР (d).

На рефлектометре РЕФЛЕКС выполнена работа по определению комплексной длины рассеяния гадолиния [46]. Интерес к данной задаче обусловлен возможностями использования Gd как опорного слоя в слоистых структурах, изучаемых с помощью метода нейтронной рефлектометрии. В отличии от большинства ядер, ядро Gd имеет резонанс поглощения, и ее длина рассеяния, как действительная часть, так и мнимая зависят от длины волны нейтрона. Такая зависимость может существенно облегчить задачу восстановления профиля плотности длины рассеяния по данным нейтронной рефлектометрии, поскольку зависимость коэффициента отражения от переданного импульса при наличии опорного слоя Gd в структуре будет существенно зависеть от угла падения падающего излучения. Таким образом измерения при разных углах даст несколько независимых моделей для восстановления профиля плотности длины рассеяния. Но для реализации данного подхода необходимо иметь точную зависимость длины рассеяния опорного слоя от длины волны нейтрона. Метод времени пролета удобен тем, что такую зависимость можно получить в широком спектральном диапазоне.

Для экспериментального определения зависимости длины рассеяния Gd от длины волны нейтрона λ (рис. 56), пучок нейтронов в диапазоне 1- 10 A пропускался сквозь пленку Gd толщиной 5000 A, установленной под углом α к падающему пучку. Установка образца под углом способствовала эффективному увеличению толщины поглощающего слоя для более эффективного набора данных. Образец был изготовлен на установке магнетронного напыления «ULVAC», в ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург.



Рис. 56. Экспериментальные и расчетные зависимости действительной (a) и мнимой (b) частей длины рассеяния Gd в зависимости от энергии нейтронов.

На рефлектометре РЕФЛЕКС проведена проверка возможности использования резонансного рассеяния нейтронов на атомах Gd для экспериментального определения фазы коэффициента отражения в нейтронной рефлектометрии [47]. Проведена серия из трех экспериментов с различной длиной рассеяния гадолиния в опорном слое с целью определения комплексного коэффициента отражения различных углах скольжения (рис. 57). Выбор углов диктовался необходимостью использовать диапазон длин волн нейтронов, в котором наблюдаются максимальные отличия в рефлектометрических спектрах исходя из результатов численного моделирования. Используя уточнённые характеристики рассеяния Gd и структурные параметры, определенные с помощью рентгеновской рефлектометрии, была рассчитана оптическая матрица для опорного слоя Gd/V. Далее были рассчитаны модуль и фаза комплексного коэффициента отражения.

Измерив коэффициент зеркального отражения нейтронов для трех разных длин волн для каждого значения переданного импульса, удалось решить фазовую проблему нейтронной рефлектометрии и определить модуль и фазу комплексного коэффициента отражения для неизвестной части образца.


Рис. 57. Экспериментальные и расчетные нейтронные рефлектометрическая кривые для образцов (a) Si//Ti(550Å)/Gd(50Å)/V(50Å) и (b) Si//Cr(300Å)/Fe(300Å)/Cr(200Å)/Gd(50Å)/V(50Å). Экспериментальные и расчетные модуль (c) и фаза (e) комплексного коэффициента отражения для системы Si//Ti(550Å) и модуль (d) и фаза (f) комплексного коэффициента отражения для системы Si//Cr(300Å)/Fe(300Å)/Cr(200Å).

Сравнительный анализ теоретических расчётов и экспериментальных результатов определения модуля и фазы комплексного коэффициента отражения методом опорного слоя Gd показывает их хорошее качественное согласие. Хуже всего согласуется участок малых векторов рассеяния (менее 0.02 Å), соответствующий большим длинам волн нейтронов, что объясняется слабой энергетической зависимостью длины рассеяния Gd в этом интервале. Для корректного определения коэффициента отражения в данном интервале необходимо проводить дополнительные измерения при меньших углах скольжения. Полученные экспериментальные результаты находятся в хорошем качественном согласии с результатами теоретических расчетов, проведенных для модели с

номинальными структурными параметрами. Можно ожидать, что дальнейшее развитие предложенного метода позволить добиться решения фазовой проблемы нейтронной рефлектометрии, в том числе применительно к магнитным системам.

С помощью программного пакета VITESS проведена оценке влияния фона на реакторе ИБР-2 на данные рефлектометрических измерений. Для этой цели была смоделирована работа импульсного источника с характеристиками близкими к реактору ИБР-2. На поток нейтронов, формируемым основным импульсом, накладывался постоянный во времени поток, имитирующий фоновую подложку, вызванную, в том числе, высвечиванием запаздывающих нейтронов. Поток нейтронов в постоянной подложке был выбран как 10% от среднего потока импульсного источника (рис. 58). Температура замедлителя двух источников (основного и фонового) бралась одинаковой и составляла 300 К. Проведенное моделирование рефлектометрических измерений показало, что при одинаковом спектре нейтронов в пучке и подложке запаздывающие нейтроны начинают сглаживать кривые зеркального отражения при достаточно высоких переданных импульсах (рис. 59). Существенного вклада в рабочие области рефлектометров на ИБР-2 данный эффект не вносит. Следует ожидать более сильного эффекта в случае более жесткого спектра подложки, который попадает в отраженный пучок. Так, добавление во временной спектр отраженного пучка фона величиной 0.05 % от падающего на образец потока нейтронов приводит к существенному сглаживанию кривых отражения до минимально регистрируемого значения 10⁻⁴. Таким образом, данная работа показывает необходимость экспериментального измерения спектра фоновой подложки на реакторе ИБР-2.



Рис. 58. Слева: форма импульса нейтронов в модельных расчетах. Модель создает два гауссовых импульса с полушириной 300 мкс. Дополнительный источник создает непрерывный поток нейтронов. Справа: ТОF-спектры прямого и отраженного пучков для двух источников по отдельности (вверху). Синий – запаздывающие нейтроны, черный - нейтроны из импульсного источника. Пунктирные линии соответствуют прямым пучкам, сплошные – отраженным от образца. Кривые отражения без и с источником фона (внизу).



Рис. 59. Слева: ТОF-спектры прямого и отраженного пучков для двух источников по отдельности. Синий – запаздывающие нейтроны, черный нейтроны из импульсного источника. Пунктирный линии соответствуют прямым пучкам, сплошные – отраженным от образца. Справа – кривые отражения без и с источником фона.

Совместно с сотрудниками РГП ИЯФ (Алматы, Казахстан) проведены работы по проектированию, разработке и созданию элементов новой установки радиографии и томографии на базе стационарного исследовательского атомного реактора BBP-K. В экспериментальном зале реактора на канале 1 создана основная конфигурация установки и биологическая защита (рис. 60). Измеренный на выходе данного канала поток тепловых нейтронов составляет ~4.5×10⁸ н/см²/с. Проведены первые тестовые эксперименты, которые демонстрируют хорошие перспективы использования установки нейтронной радиографии и томографии на реакторе ВРР-К для нейтронных исследований в различных фундаментальных и прикладных областях. Установка введена в эксплуатацию в ноябре 2019 г.



Рис. 60. а) Схема основной конфигурации установки для исследований с помощью нейтронной радиографии и томографии на 1-ом канале реактора BBP-K: 1– место шиберной заслонки экспериментального нейтронного канала №1; 2 – вакуумированный кожух системы коллиматоров, формирующих нейтронный пучок; 3 – место расположения детекторной системы и поворотных гониометров для нейтронных томографических экспериментов; 4- элементы бетонной защиты от ионизирующих излучений при проведении нейтронных экспериментов. b) Первые нейтронные изображения полученные на станции нейтронной радиографии и томографии на реакторе BBP-K: 1 – нейтронное изображение будильника; 2- нейтронное изображение навесного замка; 3- нейтронное изображение ротора маленького двигателя. с) Фотография, нейтронное изображение и трехмерная модель нижней челюсти человека сакских времен, найденной в кургане №1, село Рахат, Алматинская область, полученная с помощью нейтронной томографии.

Разработана и изготовлена электрохимическая ячейка для проведения исследований структурных и микроструктурных параметров электродных материалов с помощью дифракции рентгеновских лучей (рис. 61). Конструкция разработанной ячейки адаптирована для использования в дифрактометре PANalytical Empyrean. Масса ячейки в собранном виде составляет 370 грамм, высота 45мм, ширина 64 мм. Во избежание коррозии от органических растворителей все металлические части ячейки выполнены из нержавеющего сплава типа ХН60МБ.



Рис. 61. Ячейка с бериллиевым окном для исследования электродных материалов в режиме *operando* на рентгеновском дифрактометре. Ячейка состоит из двух деталей корпуса (1, 2), бериллиевого диска (3) диаметром 36.2 мм и толщиной 0.5 мм, четырех болтов TORX E10 резьба М5 длинна 10 мм с внутренним шестигранником с шайбами и втулками (4, 5), направляющей вставки (6) из полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) с полостью для электролита, составной подложки-токосъемника (7), пружины (8, нержавеющая сталь, размер 9мм*1мм*6, длина 11 мм, рекомендуемая жесткость 0.4-0.7 Н/мм), регулировочного ограничителя с резьбой (9), 3 прокладок различного диаметра и формы (10) (рекомендуемый материал - фторированная резина), винтовой крышки (11), двух пластинок-токосъемников (12), крепящихся с помощью винтов к деталям корпуса ячейки. Крепление к 3 осевой платформе дифрактометра проводится через пластиковые диэлектрические втулки (13) и дисковой опоры из алюминия (14).

- 1. J.Cong, K.Zhai, Y.Chai, D.Shang, D.D.Khalyavin, R.D.Thompson, D.P.Kozlenko et al., "Spin-induced multiferroicity in the binary perovskite manganite Mn₂O₃", Nature Communications 9, 2996 (2018).
- D.P.Kozlenko, N.T.Dang, N.O.Golosova, S.E.Kichanov, E.V.Lukin, P.J.Lampen Kelley, E.M.Clements, K.V.Glazyrin, S.H.Jabarov, T.L.Phan, B.N.Savenko, H.Srikanth, and M.H.Phan, "Pressure-induced modifications of the magnetic order in the spin-chain compound Ca₃Co₂O₆" Phys. Rev. B 98, 134435 (2018).
- D.P.Kozlenko, L.S.Dubrovinsky, S.E.Kichanov, E.V.Lukin, V.Cerantola, A.I.Chumakov, B.N.Savenko "Magnetic and electronic properties of magnetite across the high-pressure anomaly", Scientific reports 9, 4464 (2019).
- 4. А.М.Балагуров, И.А.Бобриков, И.С.Головин "Аномальное протекание α → γ фазового перехода в чистом железе: результаты *in situ* нейтронного дифракционного эксперимента", Письма в ЖЭТФ 107, 583 (2018).
- 5. A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, S.V. Sumnikov, I.S. Golovin "Dispersed clusters in (Fe,Cr)₃Al alloys: Neutron time-of-flight diffraction study", submitted to Physical Review Materials (2018).
- 6. А.М.Балагуров, И.А.Бобриков, И.С. Головин "Эффекты упорядочения в Fe-хAl сплавах" Письма ЖЭТФ 110, 584 (2019).
- A.M. Balagurov, N. Yu. Samoylova, I. A. Bobrikov, S. V. Sumnikov and I. S. Golovin, The first- and second-order isothermal phase transitions in Fe3Ga-type compounds Acta Cryst. B75 (2019), 1024-1033.
- 8. A.V.Nagornyi, V.I.Petrenko, M.Rajnak, I.V.Gapon, M.V.Avdeev, B.Dolnik, L.A.Bulavin, P.Kopcansky, M.Timko. Particle assembling induced by non-homogeneous magnetic field at transformer oil-based ferrofluid/silicon crystal interface by neutron reflectometry. Appl. Surf. Sci. 473, 912 (2019).
- P.A.Selyshchev, V.I.Petrenko, M.Rajnak, B.Dolnik, J.Kurimsky, P.Kopcansky, M.Timko, L.A.Bulavin, Non-uniform distribution of ferrofluids spherical particles under external electric field: Theoretical description. Journal of Molecular Liquids 278 (2019) 491–495.
- O. Kyzyma, N. Bashmakova, Yu. Gorshkova, O. Ivankov, I. Mikheev, M. Kuzmenko, S. Kutovyy, T. Nikolaienko. Interaction between the plant alkaloid berberine and fullerene C70: experimental and quantum-chemical study. J.Mol.Liq. 278, 452 (2019).
- S.V. Tomylko, O.V. Tomchuk, O.I. Ivankov, V. Ryukhtin, L.A. Bulavin, M.V. Avdeev. Multilevel structure of diamond nanoparticles – liquid crystal composites // Materials Today: Proceedings – 2018. – submitted.
- T.V.Tropin, M.L.Karpets, Ye.Kosiachkin, V.L.Aksenov, X-ray reflectometry for comparison of structural organization of fullerenes C₆₀/C₇₀ in polystyrene thin films. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures (2019) submitted.
- O.V.Tomchuk, M.V.Avdeev, A.E.Aleksenskii, A.Y.Vul, O.I.Ivankov, V.V.Ryukhtin, J.Füzi, V.M.Garamus, L.A.Bulavin, Sol-gel transition in nanodiamond aqueous dispersions by small-angle scattering. Journal of Physical Chemistry C 123 (2019) 18028-18036.
- 14. Avdeev M.V., Bobrikov I.A., Petrenko V.I. "Neutron methods for tracking lithium in operating electrodes and interfaces" Physical Sciences Reviews (2018) 20170157.
- M.V.Avdeev, A.A.Rulev, E.E.Ushakova, Ye.N.Kosiachkin, V.I.Petrenko, I.V.Gapon, E.Yu.Kataev, V.A.Matveev, L.V.Yashina, D.M.Itkis. On nanoscale structure of planar electrochemical interfaces metal/liquid lithium ion electrolyte by neutron reflectometry. Applied Surface Science 486 (2019) 287–291.
- V.A.Vizgalov, T.Nestler, A.Vyalikh, I.A.Bobrikov, O.I.Ivankov, V.Petrenko, M.V.Avdeev, L.V.Yashina, D.M.Itkis. The role of glass crystallization processes in preparation of high Li-conductive NASICON-type ceramics. CrystEngComm 21 (2019) 3106-3115.
- M.V.Avdeev, M.S.Yerdauletov, O.I.Ivankov, S.A.Bocharova, F.S.Napolsky, V.A.Krivchenko, On the effect of carbon additives on the porosity of positive electrodes based on LiFePO4 for lithium-Ion batteries. Journal Surface Investigation. 13 (2019) 614-618.
- T.K.Zakharchenko, M.V.Avdeev, A.V.Sergeev, A.V.Chertovich, O.I.Ivankov, V.I.Petrenko, Y.Shao-Horn, L.V.Yashina and D.M.Itkis. Small-angle neutron scattering studies of pore filling in carbon electrodes: mechanisms limiting lithium–air battery capacity. Nanoscale 11 (2019) 6838-6845.

- V.D. Zhaketov, Yu.V. Nikitenko, A.V. Petrenko, S.N. Vdovichev, A.V. Churakov, A. Csik, "Reflexivity and correlation of magnetic states of nanostructures in the Nb(70nm)/Ni_{0.65}Cu_{0.35}(6.5nm)//Si ferromagnet-superconductor heterostructure", JETP 127, 508 (2018).
- 20. A.A. Lezov, A.S. Gubarev, A.N. Podsevalnikova, A.S. Senchukova, E.V. Lebedeva, M.M. Dudkina, A. V. Tenkovtsev, T.N. Nekrasova, L.N. Andreeva, R.Yu. Smyslov, Yu.E. Gorshkova, G.P. Kopitsa, A. Rădulescu, V. Pipich, N.V. Tsvetkov "Temperature-responsive star-shaped poly(2-ethyl-2-oxazoline) and poly(2-isopropyl-2-oxazoline) with central thiacalix[4]arene fragments: structure and properties in solutions", Colloid and Polymer Science 297, 285 (2019).
- 21. N.Kučerka, Hrubovčák P., Dushanov E., Kondela T., Kholmurodov Kh.T., Gallová J., Balgavý P. Location of the general anesthetic n-decane in model membranes. J. Mol. Liq., 276, 624 (2019).
- 22. A.Zeleňáková, P.Hrubovčák, O.Kapusta, N.Kučerka, A.Kuklin, O.Ivankov, & V.Zeleňák. Size and distribution of the iron oxide nanoparticles in SBA-15 nanoporous silica via SANS study. Scientific Reports, 9(1), 1-9 (2019).
- M.A.Kiselev, D.N.Selyakov, I.V.Gapon, A.I.Ivankov, O.M.Ipatova, V.L.Aksenov, M.V.Avdeev, Investigation of Nanodrug Phospholipovit by Small-Angle Neutron Scattering. Crystallography Reports 64 (2019) 656-661.
- 24. A.A.Nabiyev, Islamov A.K., Maharramov A.M., Nuriyev M.A., Ismayilova R.S., Doroshkevic A.S., Pawlukojc A., Turchenko V.A., Olejniczak A., Rulev M.İ., Almasan V., Kuklin A.I. "Structural Studies of dielectric HDPE+ZrO 2 polymer nanocomposites: filler concentration dependences" Journal of Physics: Conference Series, 994 (2018) 012011.
- 25. J.W.P. Schmelzer, T.V. Tropin "Pressure induced glass transition: Dependence on the rate of change of pressure", submitted to Thermochimica Acta (2018).
- 26. J.W.P. Schmelzer, T.V. Tropin "Glass transition, crystallization of glass-forming melts, and entropy", Entropy, 20(2), 103 (2018).
- 27. O.P.Artykulnyi, V.I.Petrenko, L.A.Bulavin, O.I.Ivankov, M.V.Avdeev, Impact of poly (ethylene glycol) on the structure and interaction parameters of aqueous micellar solutions of anionic surfactants. Journal of Molecular Liquids 276 (2019) 806–811.
- O.V.Tomchuk, M.V.Avdeev, O.I.Ivankov, L.A.Bulavin, V.L.Aksenov, Features of colloidal aggregation in tetraetoxisilan/water/ethanol ternary mixtures by small-angle neutron scattering. Journal Surface Investigation 12 (2019) 3-7.
- 29. R.Keppler "Crystallographic preferred orientations in eclogites A review". Journal of Structural Geology 115, 284 (2018).
- M.Neikter, Woracek R., Maimaitiyili T., Scheffzük Ch., Strobl M., Antti M.-L., Åkerfeldt P., Pederson R. & Bjerkén C. "Alpha texture variations in additive manufactured Ti-6AI-4V investigated with neutron diffraction", J. Additive Manufact. 23, 225 (2018).
- 31. М.Л. Федосеев, С.Н. Петров, А.Х. Исламов, Н.Ф. Дроздова, Т.А. Лычагина, Д.И. Николаев "Комплексный подход к количественному описанию карбидов в высокопрочной стали", Письма о материалах 8, 323 (2018).
- 32. А.И. Зиза, М.С. Михайлов, В.В. Цуканов, Д.И. Николаев, Т.А. Лычагина "Исследование превращений остаточного аустенита при отпуске высокопрочной стали Cr-Ni-Mo-V композиции", Письма о материалах 8, 146 (2018).
- D.Nikolayev, Lychagina T., Zisman A.A., Yashina E. Directly verifiable neutron diffraction technique to determine retained austenite in steel Advanced Engineering Materials 20 (4), 2018 <u>https://doi.org/10.1002/adem.201700559).</u>
- 34. A.Badmaarag, Scheffzük Ch., Sangaa D., Hishigdemberel I., Enkhtur L. "Investigation of internal residual microstrain of quartz-containing polycrystalline sample using neutron time-of-flight diffraction method", submitted to Journal of Institute of Physics and Technology (2018) (in Mongolian).
- 35. Gadalińska E., Baczmański A., Wroński S., Kot P., Wroński M., Wróbel M., Scheffzük Ch., Bokuchava G., Wierzbanowski K. "Neutron diffraction study of phase stresses in Al/SiC_p composite during tensile test" Metals and Materials International 25 (2019) 657-668.
- 36. Kot P., Baczmański A., Gadalińska E., Wroński S., Wroński M., Wróbel M., Bokuchava G., Scheffzük Ch. & Wierzbanowski K. "Evolution of phase stresses in Al/SiC thermal

cycling and compression test studied using diffraction and self-consistent models" Journal of Materials Science and Technology (2019), doi: 10.1016/j.jmst.2019.03.046.

- 37. Nikolayev D., Lychagina T., Pakhnevich A. Experimental neutron pole figures of minerals composing bivalve mollusc shells, Springer Nature Applied Science, 2019, 1:344.
- Lychagina T.A., D.I. Nikolayev, M. Balasoiu, M. Nicu, L. Ionascu, A.C. Dragolici, F. Dragolici Aging Studies of Low pH Cement-Based Materials Used for Aluminum Radioactive Waste Conditioning, 2019, Romanian Journal of Physics 64, 802.
- Kichanov S.E., D.P. Kozlenko, A.K. Kirillov, E.V. Lukin, B. Abdurakhimov, N.M. Belozerova, A.V. Rutkauskas, T.I. Ivankina, B.N.Savenko A structural insight into the Chelyabinsk meteorite: neutron diffraction, tomography and Raman spectroscopy study, Springer Nature Applied Sciences 1:1563 (2019).
- 40. V.I. Petrenko, E.N. Kosyachkin, L.A. Bulavin, M.V. Avdeev, «About optimization of the initial interface configuration for *in situ* experiments on neutron reflectometry», Journal of surface investigation. x-ray, synchrotron and neutron techniques (2018) accepted.
- 41. V.I. Petrenko, Ye.N. Kosiachkin, L.A. Bulavin, M.V. Avdeev, "On Enhancement of the Adsorption-Layer Effect at the Metallic Electrode–Liquid Electrolyte Interface in Specular Neutron Reflectometry Experiments" Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques 12(4) (2018) 651–657.
- 42. A.Soloviev, Kutuzov S., Ivankov O., Kuklin A. "Primary Data Treatment Software for Position-Sensitive Detector of Small-Angle Neutron Scattering Spectrometer in the Isotropic Pattern Scattering Case", EPJ Web Conf. 173, 05015 (2018).
- 43. A.I.Kuklin, Ivankov O.I., Soloviov D.V., Rogachev A.V., Kovalev Y.S., Soloviev A.G., Islamov A.K., Balasoiu M., Vlasov A.V., Kutuzov S.A., Sirotin A.P., Kirilov A.S., Skoi V.V., Rulev M.I., Gordeliy V.I. "High-throughput SANS experiment on two-detector system of YuMO spectrometer", Journal of Physics: Conference Series 994, 012016 (2018).
- 44. S.V. Kozhevnikov, V.D. Zhaketov, T. Keller, Yu.N. Khaydukov, F. Ott, F. Radu, "Divergence of neutron microbeams from planar waveguides", NIM A (2018), doi: 10.1016/j.nima.2018.10.211.
- 45. Kozhevnikov S.V. et al., NIM A 927 (2019) 87.
- 46. E.S.Nikova, Salamatov Y.A., Kravtsov E.A., Bodnarchuk V.I., Ustinov V.V. "Experimental determination of gadolinium scattering characteristics in neutron reflectometry with reference layer", Physica B 552, 58, (2019).
- 47. Nikova E.S., Y.A.Salamatov, E.A.Kravtsov, V.I.Bodnarchuk, V.V.Ustinov, Experimental determination of gadolinium scattering characteristics in neutron reflectometry with reference layer. Physica B: Condensed Matter 552 (2019) 58–61.

5. Финансирование по теме

Плановый бюджет темы

	2018,	2019,	2020,
	kUSD	kUSD	kUSD
Материалы	588.4	861	264
Оборудование	712.6	576	395.6
НИР по договорам	НИР по договорам 70.0		20.0
Научно		20	15.0
информационное			
обеспечение			
MHTC 168.7		168.7	168.7
Итого 1539.7		1683.7	863.3

Дополнительные источники финансирования – 900 kUSD в год, включая:

Гранты и программы ПП Польши, Чехии, Словакии, Румынии, Казахстана, Болгарии,

Соглашение ВМВF – ОИЯИ,

Соглашение ЮАР – ОИЯИ,

Соглашение АРЕ – ОИЯИ,

Соглашение Сербия – ОИЯИ,

Гранты РНФ,

Гранты РФФИ.

Приложение 1. Список организаций, сотрудничающих с отделом НЭО НИКС

Сотрудничество по теме:

Страна или международная организация	Город	Институт или лаборатория
ОИЯИ	Дубна	ЛТФ, ЛФВЭ, ЛРБ, ЛЯР, ЛЯП, ЛИТ
Азербайджан	Баку	ИФ НАНА, АзТУ
Беларусь	Минск	БГУ, БГТУ, ИПФ НАНБ, НИИ ФХП БГУ, НИИ ЯП БГУ, НПЦ НАНБ по материаловедению, НЦ ФЧВЭ БГУ
	Гродно	ГрГУ
Болгария	София	IMS BAS, ISSP BAS, IE BAS, IEES BAS, INRNE BAS
Вьетнам	Ханой	IOP VAST
	Дананг	DTU
Казахстан	Алматы	РГП ИЯФ
	Рудный	РИИ
Молдова	Кишинев	ИМБ АНМ
Монголия	Улан-Батор	IPT MAS, MUST
Польша	Варшава	INCT
	Белосток	UwB
	Вроцлав	UW, WUT
	Краков	JU, NINP PAS, AGH-UST
	Люблин	UMCS
	Лодзь	UL
	Познань	AMU
	Сверк	NCBJ
	Седльце	UPH
	Щецин	WPUT
Россия	Москва	ВНИИНМ, ГЦ РАН, ИА РАН, ИБМХ РАМН, ИГЕМ РАН, ИК РАН, ИМЕТ РАН, ИНМИ РАН, ИОНХ РАН, ИСПМ РАН, ИТПЗ РАН, ИТЭФ, ИФЗ РАН, ФИЦ ХФ РАН, ФГБУ "ГНЦ "Институт иммунологии", МГУ, МИТХТ, НИЯУ МИФИ, НИТУ ``МИСиС", МИЭТ, НИИЯФ МГУ, ОКСАТ НИКИЭТ, НИЦ КИ, РХТУ, ПИН РАН, ИА РАН
	Москва, Троицк	ИФВД РАН, ИСАН, ИЯИ РАН
	Белгород	БелГУ
	Гатчина	ПИЯФ НИЦ КИ
	Долгопрудный	МФТИ
	Дубна	Гос. ун-т ``Дубна", Литион

	Екатеринбург	ИФМ УрО РАН, УрФУ
	Казань	КФУ, КНИТУ
	Калининград	БФУ им. И.Канта
	Красноярск	ИФ СО РАН, СФУ
	Н. Новгород	ННГУ, ИФМ РАН
	Пермь	ИМСС УрО РАН, ИТХ УрО РАН
	Петрозаводск	ИГ КарНЦ РАН
	Подольск	Гидропресс
	Ростов-на- Дону	НИИФ ЮФУ
	СПетербург	ФТИ РАН, СПбГУ, ИВС РАН
	Стерлитамак	СГПА
	Томск	НИИ ЯФ ТПУ
	Тула	ТулГУ
	Черноголовка	ИФТТ РАН
Румыния	Бухарест	IFIN-HH, INCDIE ICPE-CA, INFLPR, NIMP, ISS, UB, UPB, UMF, UTM
	Бая-Маре	TUCN-NUCBM
	Констанца	UOC
	Краиова	UC
	Клуж-Напока	I.N.C.D.T.I.M., RA BC-N, UBB, UTC-N
	Питешти	ICN, UPIT
	Тимишоара	ICT, ISIM, LMF CCTFA, UPT, UVT
	Тулчя	DDNI
	Тырговиште	UVT
	Яссы	NIRDTP, UAI, UAIC, TUIASI, USAMV
Словакия	Братислава	CU
	Кошице	IEP SAS
Узбекистан	Ташкент	ИЯФ АН РУз
Украина	Киев	ИПМ НАНУ, КНУ, ИХП НАНУ
	Харьков	ИЭРТ НАНУ, ННЦ ХФТИ НАНУ
	Донецк	ДонФТИ НАНУ, ДонНУ
Чехия	Прага	IG CAS, IMC CAS, IP CAS, CTU, BC CAS
	Острава	V\v SB-TUO
	Ржеж	NPI CAS
Венгрия	Будапешт	Wigner RCP
	Сегед	US
Германия	Берлин	HZB, BAM
	Байройт	Ун-т
	Бохум	RUB
	Галле	MLU

	Гамбург	DESY
	Гёттинген	Ун-т
	Гестахт	HZG
	Дармштадт	TU Darmstadt
	Дортмунд	TU Dortmund
	Дрезден	TU Dresden, IKTS
	Киль	CAU, IFM-GEOMAR
	Карлсруэ	KIT
	Констанц	Ун-т
	Потсдам	GFZ
	Росток	Ун-т
	Фрайберг	TUBAF, IMF TUBAF
	Штутгарт	MPI-FKF
	Юлих	FZJ
Египет	Каир	EAEA, CU
Сербия	Белград	INS "VINCA"
	Нови-Сад	UNS
ЮАР	Претория	Necsa
Аргентина	Барилоче	CNEA
Великобритания	Дидкот	RAL
Индия	Гургаон	Amity U.
	Патна	NIT Patna
Испания	Мадрид	CENIM-CSIC
Латвия	Рига	ISSP UL, IPE
Норвегия	Тронхейм	NGU
Тайвань	Синьчжу	NSRRC
Таджикистан	Душанбе	ИХ АН РТ
Франция	Гренобль	IBS
	Сакле	LLB
Швейцария	Виллиген	PSI
	Цюрих	ETH
Япония	Мацумото	Shinshu Univ.
	Минато	Keio Univ.

Приложение 2. Список премий, полученных сотрудниками отдела НЭО НИКС в 2018 – 2020 гг.

Премии ОИЯИ

2018 г.

Первая премия в области экспериментальной физики за цикл работ "Корреляция структуры и физических свойств в упорядоченных сплавах на основе железа". Авторы: А. М. Балагуров, И. А. Бобриков, С. В. Сумников, И. С. Головин, В. В. Палачева.

Первая премия в области научно-технических прикладных исследований за цикл работ «Структура и свойства водных растворов фуллеренов С₆₀ и С₇₀ для биологических применений»

Авторы: Е. А. Кизима, В. И. Петренко, О. И. Иваньков, М. В. Авдеев, В. Л. Аксенов, Л. А. Булавин, Ю. И. Прилуцкий.

Приложение 3. Список грантов, полученных на работы, проводимые в отделе НЭО НИКС, в 2018 – 2020 гг.

№	Организация	Срок	Название	Руководитель
1.	РНФ	2017- 2019	Грант РНФ 17-12-01540 «Мониторинг и изучение мезоскопических структур на планарных и развитых электрохимических интерфейсах для литиевых источников питания методами рассеяния нейтронов»	Авдеев М.В.
2.	РНФ	2019- 2022	Грант РНФ 19-72-20080 "Неоднородные структурные состояния в сплавах на основе железа с магнитомеханическим взаимодействием: корреляция яизических и инженерных свойств (на ИБР-2)"	Головин И.С. (НИТУ «МИСиС» Балагуров А.М. (ОИЯИ)
3.	РНФ	2019- 2022	Грант РНФ 19-75-20121 "Новые гибридные и углеродные аэрогели синтез и анализ структуры методами малоуглового рассеяния (на ИБР-2)"	Баранчиков А.Е. -(ИОНХ РАН) Горшкова Ю.Е. (ОИЯИ)
4.	РНФ	2019- 2022	Грант РНФ 19-72-20133, " Микроструктурированные гидрогели с внедренными наночастицами (на ИБР-2)",	Филиппова О.Е. (МГУ) Куклин А.И. (ОИЯИ)
5.	РНФ	2019- 2022	Грант РНФ 19-72-20186, " Исследования эффекта текучести и неупорядоченности мембраны на локализацию пептидов в модельных биологических мембранах методами нейтронного рассеяния (на ИБР-2)"	Кучерка Н. (ОИЯИ)
6.	РФФИ	2017 – 2019	Грант РФФИ 17-02-00112 " Структурные механизмы формирования магнитных свойств интерметаллидов кобальта: нейтронные исследования при высоких давлениях ",	Савенко Б.Н.
7.	РФФИ	2018- 2020 г	Грант РФФИ 18-02-00359 " Магнитное упорядочение и спиновый кроссовер в структурно- сложных оксидах кобальта: нейтронные исследования при вариации термодинамических параметров "	Козленко Д.П.

8.	РФФИ	2018- 2020	Грант РФФИ 18-02-00325 " Когерентное кластерное упорядочение атомов в интерметаллидах на основе железа "	Балагуров А.М.
9.	РФФИ	2018- 2020	Грант РФФИ 17-52-44024_Монг_а "Исследования дефектной структуры наносистем и переходных процессов в них с использованием рассеяния тепловых нейтронов"	Балагуров А.М.
10.	РФФИ	2018 – 2019	Грант РФФИ 18-52-00020_Бел_а «Комплексное исследование механизма обменных взаимодействий, магнитотранспортных явлений и спиновых переходов в кобальтитах со структурой типа перовскита»	Сиколенко В.В.
11.	РФФИ	2019- 2020	Грант РФФИ 19-52-45009_Инд_а «Фазовая стабилизация и структурные предпосылки формирования магнетоэлектрической связи в мультиферроиках Bi2-хMxWO6 (M= Mn, Fe, Co)»	Кичанов С.Е.
12.	РФФИ	2019- 2020	Грант РФФИ 19-12- 50056_Экспансия «Рассеяние нейтронов в исследованиях функциональных сплавов на основе железа (Fe-Ga, Fe-Al и др.)»	Балагуров А.М.