

# MATERIALS SCIENCE

at Frank Laboratory of Neutron Physics



**НАУКИ  
О МАТЕРИАЛАХ**

в Лаборатории  
нейтронной физики  
им. И. М. Франка



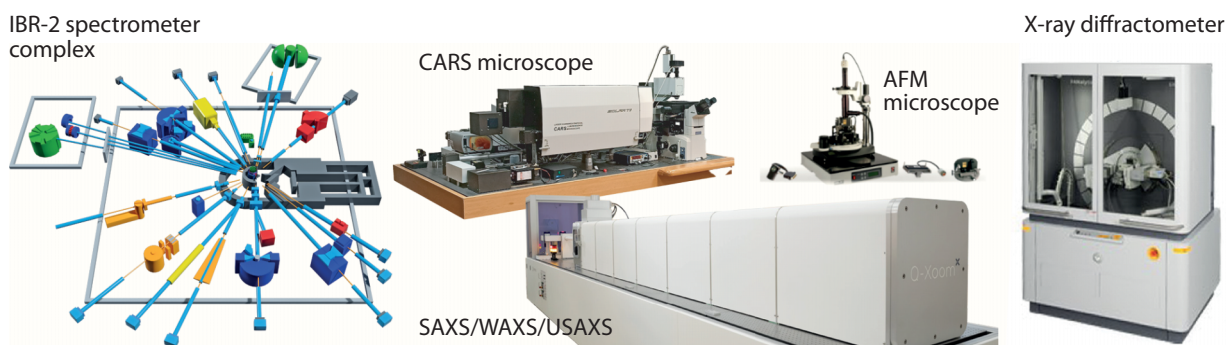
JOINT INSTITUTE  
FOR NUCLEAR RESEARCH

**Materials** Science at Frank Laboratory of Neutron Physics = Науки о материалах  
М39 в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка. — Dubna: JINR, 2023. — 52 p.

ISBN 978-5-9530-0590-6

Humanity is facing the same challenges over and over again throughout its entire existence, whether in the early beginnings, medieval, or modern times. The success of survival always required securing a food supply, accessibility of energy, and solving health issues. The revolutionary progress is closely linked to the advancement of materials. At first, it was knowledge on the properties of various natural materials that could be turned into tools for crop harvesting, fuel mining, or transporting. Later, we have learned to fabricate novel materials for allowing the produced energy to be stored, or for increasing the quality of our lives by artificial replacements of body parts. From catalysts to cancer treatments, energy storage to quantum computing, advanced materials are key to addressing global challenges in every aspect of human activity and driving sustainable economic development.

Considering the legacy of the Frank Laboratory of Neutron Physics (FLNP) of the International Inter-governmental Organization — Joint Institute for Nuclear Research (JINR) in applying neutrons for condensed matter research, one of its missions is focused on the studies of structure and internal dynamics of functional materials at atomic and nano-scale levels. The question of how the scientists can contribute to resolving the challenges of humanity becomes in the case of FLNP the question of how we use neutrons. We use neutron scattering and complementary methods for aiding a design of new materials and advancing existing materials to fulfil the needs of state-of-the-art applications. This booklet presents examples of notable materials research that assemble a base for further advancements of our society and perhaps become a nucleation core in the forthcoming technological revolution.



На протяжении всего своего существования человечество снова и снова сталкивается с одними и теми же проблемами, будь то в древности, в средневековье или в наше время. Выживание всегда требовало обеспечения продовольствием и доступной энергией, а также решения проблем, связанных со здоровьем человека. Научно-технический прогресс неразрывно связан с разработкой и усовершенствованием материалов. Сначала знания о свойствах различных природных материалов использовались нами при создании инструментов для сбора урожая, добычи топлива и в развитии транспортных средств. Сегодня мы научились создавать новые материалы, позволяющие, например, накапливать вырабатываемую энергию или повышать качество нашей жизни с помощью искусственного протезирования органов и тканей. От катализаторов до средств лечения рака, от накопителей энергии до квантовой вычислительной техники — современные материалы являются ключевым аспектом в решении глобальных проблем во всех областях человеческой деятельности и обеспечении устойчивого экономического развития.

Традиционно изучение структуры и внутренней динамики функциональных материалов на атомном и надатомном уровнях являлось одной из главных задач Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка (ЛНФ) международной межправительственной организации Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ) в области исследований конденсированных сред. Вопрос о том, какой вклад ученые могут внести в решение глобальных проблем, в случае ЛНФ превращается в вопрос о том, как для этой цели можно использовать нейтроны. Мы применяем нейтронное рассеяние и дополнительные методы в разработке новых и совершенствовании существующих материалов для развития самых современных приложений. В настоящем буклете представлены яркие примеры выполненных с участием ЛНФ исследований в области наук о материалах, которые закладывают основу для дальнейшего развития нашего общества и, возможно, станут ядром новой технологической революции.

**Norbert Kučerka**  
FLNP Deputy Director for Science

## Nanomaterials for energy storage

Neutron scattering helps to increase the efficiency of using nanomaterials in electrochemical power sources. Today, lithium power supplies remain among the promising electrochemical energy storage devices, so there is a constant search for new materials or ways to improve the materials used for electrodes and solid electrolytes in order to increase their ionic conductivity and achieve higher energy storage capacity.

In particular, it is of great importance to study the effect of nanoscale characteristics of these components on their efficiency. For this purpose, the methods of neutron diffraction (HRFD instrument)

and small-angle neutron scattering (YuMO instrument) are actively used in FLNP at the IBR-2 reactor. So, for example, in collaboration with the Department of Chemistry of Moscow State University, the structure of conducting ceramic membranes LAGP used as a solid electrolyte in lithium sources was studied [1, 2]. The growth of the yttrium oxide phase was initiated to homogenize the material and enhance ionic conductivity. The observed increase in conductivity was explained by the growth of the contact points of crystal grains. Based on the experimental data, the procedure for the synthesis of membranes was optimized.

Fig. 1

Schematic representation of the effect of the homogenizer on the final microstructure of LAGP ceramics and the change in conductivity depending on the time of the second annealing at 750°C.

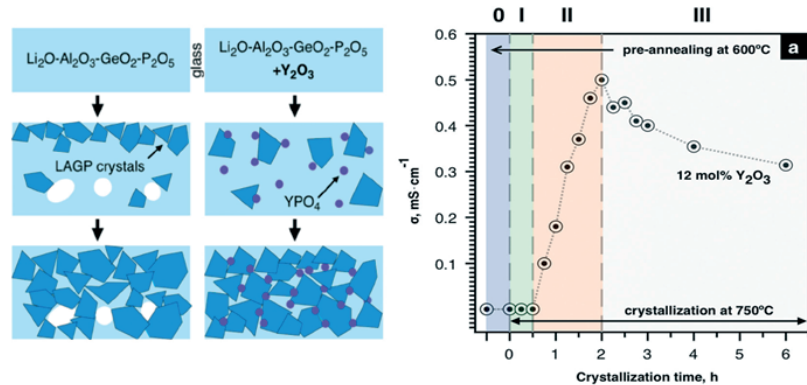


Рис. 1

Схематическое представление влияния гомогенизатора на конечную микроструктуру керамики LAGP и изменение проводимости в зависимости от времени второго отжига при 750°C.

## Наноматериалы для перспективных накопителей энергии

Рассеяние нейтронов помогает повысить эффективность использования наноматериалов в химических источниках тока. Сегодня литиевые источники питания остаются в числе перспективных электрохимических накопителей энергии, поэтому постоянно ведется поиск новых материалов или путей усовершенствования используемых материалов для электродов и твердых электролитов с целью улучшения их ионной проводимости и достижения большего энергозапаса.

В частности, актуальным является изучение влияния наноразмерных характеристик данных компонент на их эффективность. В ЛНФ на реак-

торе ИБР-2 для этой цели активно применяются методы нейтронной дифракции (установка ФДВР) и малоуглового рассеяния нейтронов (установка ЮМО). Так, в сотрудничестве с химическим факультетом МГУ (Москва) исследована структура проводящих керамических мембран LAGP, используемых в качестве твердого электролита в литиевых источниках, в которых для гомогенизации материала и усиления ионной проводимости инициируется рост фазы оксида иттрия [1,2]. Показано, что увеличение проводимости объясняется ростом точек контакта кристаллических зерен. Исходя из полученных данных, проведена оптимизация процедуры синтеза мембран.

Also, the filling of nanopores of a carbon cathode with the end product (lithium peroxide) of the electrochemical reaction during the operation of promising lithium-oxygen cells was investigated [3]. This phenomenon leads to the blocking of oxygen diffusion in liquid electrolytes and significantly reduces the capacity of such cells in practice as compared to the record theoretically possible values. The use of neutron scattering made it possible to relate changes in the cathode at the nanoscale to the electrochemical characteristics of the cells, which helped to gain a better insight into the mechanisms that lead to the limitation of cell capacity. In cooperation with Dubna State University, the influ-

ence of conductive carbon additives (soot, graphene, carbon nanotubes (CNTs)) on the porous structure of cathode materials (LFP) for lithium-ion sources was studied [4]. The carbon additives were shown to change the porosity of electrodes in different ways and affect the wettability of the material by liquid electrolyte, both due to different efficiency of penetration into the pores of the initial material, and due to a change in the morphology of crystal grains. Of the considered additives, CNTs exhibit the strongest effect; they are best integrated into the LFP matrix and increase the penetration of the electrolyte into the electrode.

Fig. 2. SANS reveals the mechanism of filling nanopores in a carbon grain with the final product (lithium peroxide) during cathode discharge, depending on the liquid base of the electrolyte used (DMSO or MeCN).

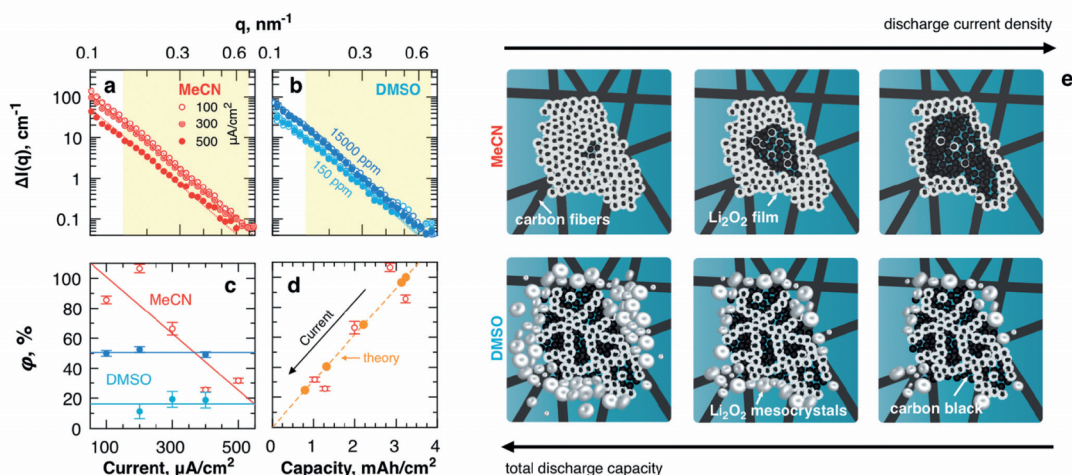


Рис. 2. МУРН раскрывает механизм заполнения nanopор в углеродном зерне конечным продуктом – пероксидом лития – при разряде катода в зависимости от используемой жидкой основы электролита (DMSO или MeCN).

Также исследовано [3] заполнение nanopор углеродного катода конечным продуктом электрохимической реакции (пероксидом лития) при работе перспективных литий-кислородных ячеек. Данное явление приводит к блокированию диффузии кислорода в жидком электролите и существенно снижает энергоёмкость таких ячеек на практике по сравнению с рекордными теоретически возможными значениями. Применение нейтронного рассеяния позволило связать изменения в катоде на наноуровне с электрохимическими характеристиками ячеек, что помогло прояснить механизмы, приводящие к ограничению ёмкости ячеек. В сотрудничестве с Государственным университетом «Дубна» исследовано [4]

влияние проводящих углеродных добавок (сажи, графена, углеродных нанотрубок (УНТ)) на пористую структуру катодных материалов (LFP) для литий-ионных источников. Установлено, что углеродные добавки по-разному изменяют пористость электрода и влияют на смачиваемость материала жидким электролитом как за счет разной эффективности внедрения в поры исходного материала, так и за счет изменения морфологии кристаллического зерна. Из рассмотренных добавок наиболее сильное действие проявляют УНТ: они наилучшим образом встраиваются в матрицу ЛФП и увеличивают проникновение электролита в электрод.

[3] Zakharchenko T. K., et al. *Nanoscale* 11 (2019). DOI: 10.1039/C9NR00190E

[4] Napolskiy P., et al. *Energy Technology* 8 (2020). DOI: 10.1002/ente.202000146

## Neutron diagnostics of nuclear reactor surveillance specimens

Control of the condition of the metal of the reactor pressure vessel (RPV) during its service life and ensuring the RPV integrity under normal operating conditions, as well as in any design accidents, is one of the vital problems of modern nuclear power engineering. This is a prerequisite for the safe operation of shell-type nuclear reactors. During operation of the reactor, RPVs are exposed to intense neutron irradiation, which results in the deterioration of reactor vessel steel and severe changes in its physical and mechanical properties manifested mainly in increased brittleness (Fig. 1). Therefore, to control the condition of the RPV metal, reference surveillance

specimens are used, which are installed in a special container next to RPV and are made of the same material. At certain intervals, surveillance specimens are removed from the reactor shaft and subjected to mechanical Charpy impact tests to assess the actual state (brittle or ductile) of the RPV metal.

However, containers usually contain a limited number of surveillance specimens. Therefore, instead of disposing of the tested material, the surveillance specimens are recovered using various welding techniques and returned to the reactor for further irradiation. This makes it possible to increase the number of irradiated RPV steel samples to ob-

Fig. 1. a) Fuel loading at power unit №3 of the Rostov NPP. Source: <https://sdelanounas.ru/blogs/55098/>. b) Surveillance specimens installed in the reactor of power unit №4 of the Rostov NPP. Source: <http://www.atominfo.ru/newsp/w0801.htm>. c) Opened container with surveillance specimens for VVER-1000 reactor (NPP Temelin, Czech Republic). Source: <https://repository.lib.ncsu.edu/bitstream/handle/1840.20/27086/D02-5.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

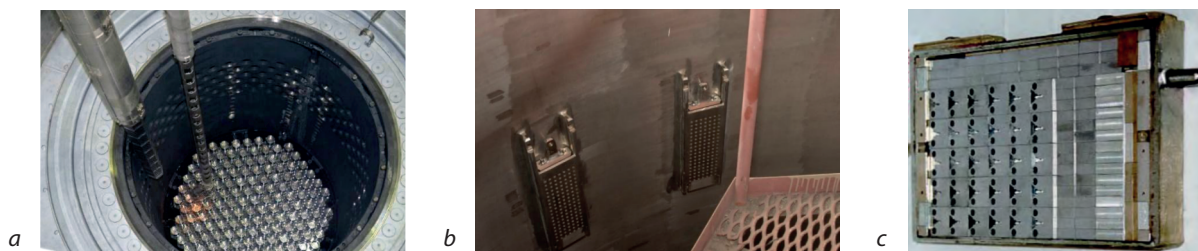


Рис. 1. а) Загрузка топлива на энергоблоке №3 Ростовской АЭС. Источник: <https://sdelanounas.ru/blogs/55098/>. б) Образцы-свидетели, установленные в реактор пускового энергоблока №4 Ростовской АЭС. Источник: <http://www.atominfo.ru/newsp/w0801.htm>. в) Открытый контейнер с образцами-свидетелями для реактора ВВЭР-1000 (АЭС Темелин, Чехия). Источник: <https://repository.lib.ncsu.edu/bitstream/handle/1840.20/27086/D02-5.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

## Нейтронная диагностика образцов-свидетелей ядерных реакторов

Одной из актуальных проблем современной атомной энергетики является контроль состояния металла корпуса ядерного реактора в течение всего срока службы и обеспечение его целостности в нормальных условиях эксплуатации, а также при любых проектных авариях. Это необходимое условие безопасной эксплуатации ядерной энергетической установки с реактором корпусного типа. Во время работы корпус реактора подвергается интенсивному нейтронному облучению, что приводит к деградации корпусной стали и серьезным изменениям ее физико-механических свойств, проявляющимся, главным образом, в повышенной хрупкости (рис. 1). Поэтому для мониторинга состояния металла корпуса реактора используются контрольные об-

разцы-свидетели, которые устанавливаются в специальном контейнере рядом с корпусом реактора и изготовлены из того же материала, что и корпус реактора. С определенной периодичностью образцы-свидетели извлекаются из шахты реактора и подвергаются механическим испытаниям на ударную вязкость по методу Шарпи для оценки реального состояния (хрупкого или пластичного) металла корпуса реактора.

Однако контейнеры обычно содержат ограниченное количество образцов-свидетелей. Поэтому, вместо того, чтобы утилизировать испытанные материалы, образцы-свидетели восстанавливают с помощью различных методов сварки и возвращают в реактор для дальнейшего облучения. Это позволяет увеличить коли-

tain representative and reliable data that are used to assess the radiation embrittlement of the RPV material to confirm or extend its service life.

In order to maintain the representativeness of the data, the reconstitution procedure by welding should not significantly modify the structure and mechanical properties of the material of the surveillance specimens. Nevertheless, each thermal cycle of the welding process leads to the formation of residual stresses due to the fact that almost all welding methods are based on the use of highly localized energy sources to melt the material in the weld.

As a result, significant residual stresses arise in the material, the level of which is determined by the parameters of the welding process and which can significantly affect the results of mechanical tests.

Therefore, it is necessary to control the level of residual stresses after welding in the reconstituted surveillance specimens.

A team of researchers from the Institute of Electronics of the BAN (Sofia, Bulgaria) and FLNP JINR performed experiments on the study of residual stresses and microstrains using neutron diffraction in non-irradiated surveillance specimens reconstituted using various welding methods (electron beam, laser and arc welding) (Fig. 2) [1]. Due to the high penetrating power of neutrons, estimates of residual stresses, microstrains, dislocation density, and crystallite sizes were obtained, which change greatly in the region of welds compared to the original material, which has a significant effect on the change in the yield strength of the material [2].

Fig. 2. a) Layout of the experiment on the study of residual stresses in a bulk object using neutron diffraction. b) Investigated surveillance specimens reconstituted using various welding techniques. c) Dislocation density distributions in the investigated surveillance specimens when scanning across the welds.

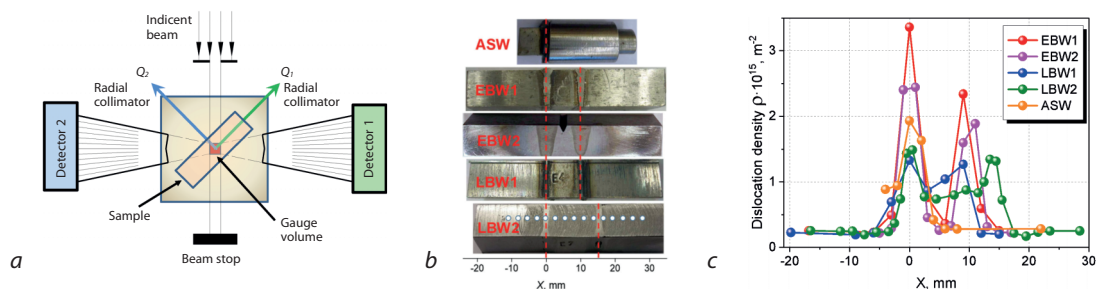


Рис. 2. а) Схема эксперимента по исследованию остаточных напряжений в массивном объекте с помощью дифракции нейтронов. б) Исследованные образцы-свидетели, восстановленные с помощью различных методов сварки. в) Распределения плотности дислокаций в исследованных образцах-свидетелях при сканировании поперек сварных швов.

чество облученных образцов стали корпуса реактора для получения репрезентативных и надежных данных, которые используются для оценки радиационного охрупчивания материала корпуса реактора для подтверждения или продления срока его эксплуатации.

Чтобы сохранить репрезентативность данных, процедура восстановления методом сварки не должна существенно изменять структуру и механические свойства материала образцов-свидетелей. Тем не менее, каждый тепловой цикл процесса сварки приводит к образованию остаточных напряжений из-за того, что практически все методы сварки основаны на использовании сильно локализованных источников энергии для расплавления материала в сварном шве. Вследствие этого в материале возникают значительные остаточные напряжения, уровень которых определяется параметрами сварочного процесса и которые могут существенно влиять на ре-

зультаты механических тестов. Поэтому необходимо контролировать уровень остаточных напряжений после сварки в реконструированных образцах-свидетелях.

Группа исследователей из Института электроники БАН (София, Болгария) и ЛНФ ОИЯИ провела эксперименты по изучению остаточных напряжений и микродеформаций с помощью дифракции нейтронов в необлученных образцах-свидетелях, восстановленных с помощью различных методов сварки (электронно-лучевой, лазерной и дуговой) (Рис. 2) [1]. Благодаря высокой проникающей способности нейтронов получены оценки величины остаточных напряжений, микродеформаций, плотности дислокаций и размеров кристаллитов, которые сильно изменяются в области сварных швов по сравнению с исходным материалом, что оказывает значительное влияние на изменение предела текучести материала [2].

## Looking inside nanoporous silica composites using neutrons

It has just been two decades since the synthesis of a revolutionary periodic nanoporous material on the basis of amorphous silica. The extraordinary properties inherent in this material (large active surface area, regular and perfectly ordered pores along with chemical stability, heat resistance and biocompatibility) immediately interested the scientific community with their enormous application potential. The applications taking advantage of longitudinal and mutually isolated pores for creating nanocomposite materials witnessed particularly high interest in catalysis, cryomagnetic refrigeration, engineering, and environmental industry. Successful applications, however, inevitably require profound

knowledge of both external and internal structural characteristics of such nanocomposite materials. Fortunately, neutrons come to the rescue with their high penetration depth for silicon, and hence their ability to characterize nanoparticles that fill the pores of silica.

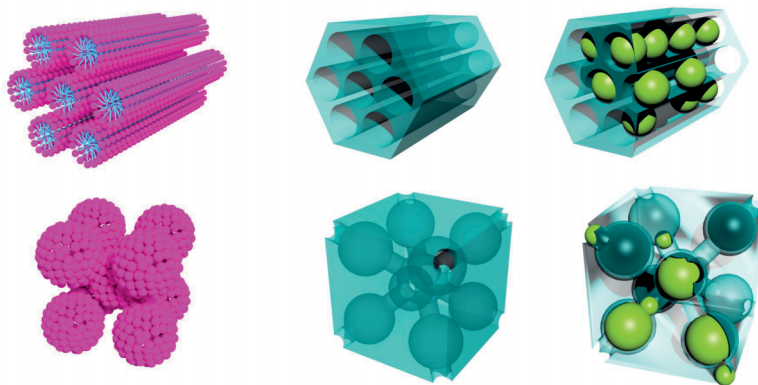
A team of researchers from Pavol Jozef Šafárik University in Košice (Slovakia) and FLNP, using small-angle neutron scattering (SANS), investigated nanocomposite systems designed primarily for biomedical applications. The systems were based on mesoporous amorphous silica matrices SBA-15 and SBA-16, which are characterized by hexagonal (elongated parallel nanopores) and cubic (spherical

Fig. 1

Illustration of the SBA-15 (upper panel) and SBA-16 (lower panel) nanocomposite preparation and structure organization functionalized by the introduction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  or  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  nanoparticles (right-hand schemes).

Рис. 1

Иллюстрация приготовления и структурной организации нанокompозитов SBA-15 (верхний ряд) и SBA-16 (нижний ряд), функционализированных введением в структуру наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (схемы справа).



## Заглядывая внутрь нанопористых кремниевых композитов

Прошло всего два десятилетия с момента синтеза революционного нанопористого материала с периодической структурой на основе аморфного кремнезема. Необычные свойства, присущие этому материалу — большая активная поверхность, регулярные и идеально упорядоченные поры, а также химическая стойкость, термостойкость и биосовместимость — сразу же заинтересовали научное сообщество своим огромным прикладным потенциалом. Приложения, использующие преимущества продольных и взаимно изолированных пор для создания нанокompозитных материалов, вызвали особенно большой интерес для применения в катализе, криомагнитном охлаждении, машиностроении и экоиндустрии. Однако успешное применение неизбежно требует глубоких знаний как внешних,

так и внутренних структурных характеристик таких нанокompозитных материалов. К счастью, нейтроны приходят на помощь благодаря своей большой глубине проникновения в кремний и, следовательно, своей способности характеризовать наночастицы, заполняющие поры кремнезема.

Группа исследователей из Университета Павла Йозефа Шафарика в Кошице (Словакия) и ЛНФ исследовала с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) нанокompозитные системы, предназначенные в первую очередь для биомедицинских применений. Основу систем составляли мезопористые матрицы аморфного кремнезема SBA-15 и SBA-16, для которых характерны соответственно гексагональные (из вытянутых параллельных нанопор) и кубические (из



separated nanopores) superlattices, respectively (see Fig. 1). Iron-oxide or gadolinium-oxide nanoparticles (NPs) were introduced into the pores of the matrix by chemical wet impregnation. A thorough study of the systems by standard experimental methods (TEM, XRD, sorption and magnetic measurements) provided the evidence of successful incorporation of nanoparticles into the matrix pores. However, crucial characteristics of their size distribution, concentration, and real shape were obtained primarily by using SANS.

By virtue of the unique properties of neutrons, insight into the inner structure and matter organization of this kind of systems was facilitated for the first time. Based on rigorous experimental support, a fundamental model describing the neutron scattering intensity distribution was proposed by as-

suming a general additivity of structural features. The neutron scattering of the nanocomposite under study was decomposed into the sum of contributions originating from the hollow matrix and a system of randomly distributed polydisperse NPs (Fig. 2).

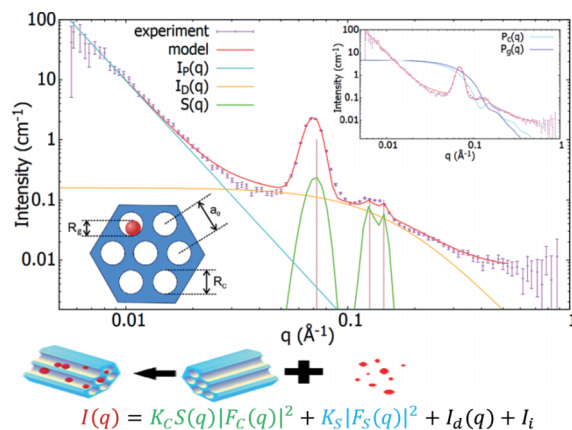
In the result of the conducted studies, information on the sizes of nanoparticles and their polydispersity was obtained, which demonstrated a direct impact of these characteristics on the nanocomposite magnetocaloric effect (MCE). MCE is related to a magneto-thermodynamic phenomenon, i. e. a change in temperature in a material in response to a change in the applied magnetic field. Even though the phenomenon has been known for more than a century now, it is the current progress in modern materials science that facilitates its practical application up to room temperature.

Fig. 2

The SANS data were decomposed to the contribution of various components represented for the most part by the ordered cylindrical pores (green curve) and polydisperse systems of spherical NPs (blue curve).

Рис. 2

Данные МУРН были разложены на вклады от различных компонентов: упорядоченных цилиндрических пор (зеленая кривая) и системы полидисперсных сферических наночастиц (синяя кривая).



сферических разделенных нанопор) сверхрешетки (см. рис. 1). Наночастицы оксида железа или оксида гадолиния были введены в поры матрицы химическим путем с использованием метода влажной пропитки. Тщательное исследование систем с использованием стандартных экспериментальных методов (ПЭМ, рентгеновская дифракция, сорбционные и магнитные измерения) подтвердило успешное внедрение наночастиц в поры матрицы. Однако важные характеристики их распределения по размерам, концентрации и фактическим формам были получены преимущественно с помощью МУРН.

Благодаря уникальным свойствам нейтронов, связанным с большой глубиной проникновения в вещество, впервые удалось определить внутреннюю структурную организацию таких систем. В ходе детального экспериментального анализа была предложена базовая модель, опи-

сывающая распределение интенсивности рассеяния нейтронов, в предположении общей аддитивности структурных особенностей. Рассеяние нейтронов исследуемым нанокомпозитом было разложено на сумму вкладов от пустой матрицы и системы случайно распределенных полидисперсных наночастиц (рис. 2).

В результате проведенных исследований была получена информация о размерах наночастиц и их полидисперсности и показано прямое влияние данных характеристик на магнитокалорический эффект в нанокомпозите — изменение температуры материала при изменении внешнего магнитного поля. Несмотря на то, что магнитокалорический эффект известен уже более века, именно прогресс в современном материаловедении и развитии передовых экспериментальных подходов позволил применять его на практике, в том числе при комнатных температурах.

## Structure of high-temperature shape memory alloys

The shape memory effect (SME) — the ability of a material to return to its original shape under external influence (e. g., heating) — has been known since the first half of the 20<sup>th</sup> century. At present, SME alloys are widely used in the aerospace and automotive industries, medicine, etc. The most widespread alloy is nitinol (NiTi with a nickel content of 50–51 at.%), which has high strength, corrosion resistance, shape recovery coefficient, good biocompatibility. The temperatures of the reversible thermoelastic martensitic transformation, which is the physical cause of SME, in nitinol are below 100°C. For a number of applications, it is important to de-

velop high-temperature SME alloys that operate at temperatures up to 400°C; and among the most promising candidates are NiTi(Hf,Zr) alloys.

The functional properties of SME alloys are structure-sensitive, therefore it is necessary to study the crystal structure of these alloys, including during the course of martensitic transformation (Fig. 1). At FLNP JINR, such studies are performed using the HRFD diffractometer, which can operate both in the high-resolution mode for precision study of the structural features of the material, and in the high-intensity mode for *in situ* studies of transformation processes.

Fig. 1. a) SME alloy (adapted from Ma J., et al. Int. Mater. Rev. 55 (2010)). b) Scheme of the one-way SME.

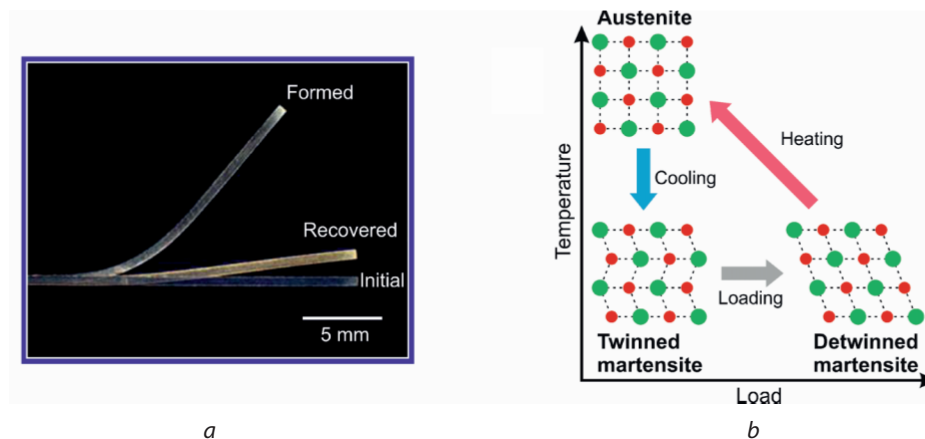


Рис. 1. а) Сплав с эффектом ПФ (адаптировано из Ma J., et al. Int. Mater. Rev. 55 (2010)). б) Схема одностороннего эффекта ПФ.

## Структура высокотемпературных сплавов с эффектом памяти формы

Эффект памяти формы (ПФ) — способность материала возвращаться в первоначальную форму при внешнем воздействии (например, нагреве) — в сплавах известен с первой половины XX века. В настоящее время сплавы с эффектом ПФ широко используются в аэрокосмической и автомобильной промышленности, медицине и др. Наиболее распространённым сплавом является нитинол (NiTi с содержанием никеля 50–51 ат.%), который обладает высокой прочностью, коррозионной стойкостью, коэффициентом восстановления формы, хорошей биосовместимостью. Температуры обратимого термоупругого

мартенситного превращения, лежащего в основе восстановления формы сплава, в нитиноле лежат ниже 100°C. Для ряда задач актуальна разработка высокотемпературных сплавов с ПФ, функционирующих при температурах до 400°C; и одними из наиболее перспективных являются сплавы NiTi(Hf,Zr).

Поскольку функциональные свойства сплавов с ПФ являются структурно-чувствительными, необходимы исследования кристаллической структуры этих сплавов, в том числе в процессе мартенситного превращения (Рис. 1). В ЛНФ ОИЯИ такие исследования проводятся на дифракто-

Neutron diffraction studies of the  $\text{Ti}_{29.7}\text{Ni}_{50.3}\text{Hf}_{20}$  alloy made it possible to determine the structural parameters of low-temperature B19' martensite and high-temperature B2 austenite, as well as the temperatures of forward and reverse martensitic transformations [1] (Fig. 2). The linear thermal expansion tensor of martensite has a negative coefficient [2]. The volume effect of the forward  $\text{B2} \rightarrow \text{B19}'$  transformation in this alloy is 0.75%, more than 6 times larger than in  $\text{Ti}_{50.1}\text{Ni}_{49.9}$ . It was found that  $\approx 13.0$  vol.% austenite does not participate in the martensitic transformation. The residual austenite and the large volume effect may be responsible for

a significant inconsistency between the experimental and theoretical recovery strain values in this alloy [1].

Similar studies were carried out for the quaternary  $\text{Ti}_{29.7}\text{Ni}_{50.3}\text{Hf}_{10}\text{Zr}_{10}$  alloy. The effect of austenite transition from a partially ordered state to a fully ordered B2 phase was observed simultaneously with the occurrence of the reverse martensitic transformation [3]. Since the scattering length of thermal neutrons by titanium is negative, neutron diffraction may be considered the preferred method for studying the effects of ordering in such alloys.

Fig. 2. a) Evolution of neutron diffraction patterns of  $\text{Ti}_{29.7}\text{Ni}_{50.3}\text{Hf}_{20}$  alloy with temperature. b) Temperature dependences of unit cell volumes of B19' martensite and B2 austenite.

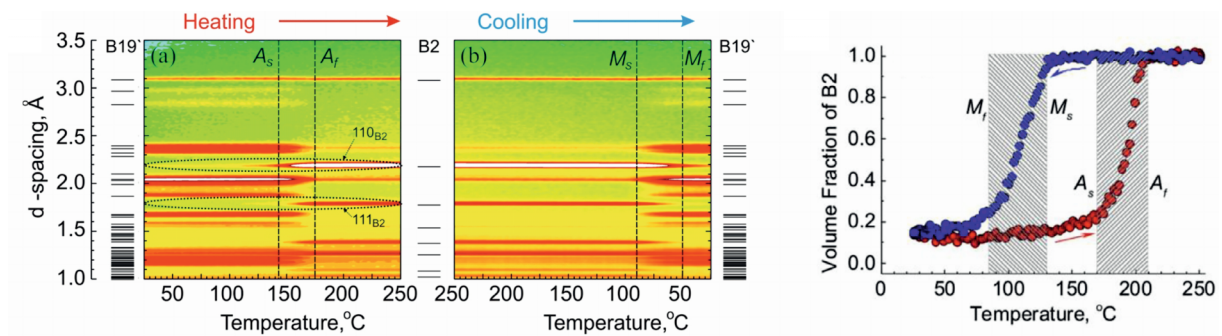


Рис. 2. а) Эволюция нейтронных дифракционных спектров сплава  $\text{Ti}_{29.7}\text{Ni}_{50.3}\text{Hf}_{20}$  при изменении температуры. б) Температурные зависимости объёмов элементарной ячейки мартенсита B19' и аустенита B2.

метре ФДВР, который может функционировать как в режиме высокого разрешения для прецизионного изучения структурных особенностей материала, так и в режиме высокой светосилы для *in situ* исследований переходных процессов.

Нейтроннографические исследования сплава  $\text{Ti}_{29.7}\text{Ni}_{50.3}\text{Hf}_{20}$  позволили установить структурные параметры низкотемпературного B19' мартенсита и высокотемпературного B2 аустенита и температуры прямого и обратного мартенситного превращения [1] (Рис. 2). Тензор линейного теплового расширения мартенсита содержит отрицательный коэффициент [2]. Объёмный эффект прямого  $\text{B2} \rightarrow \text{B19}'$  превращения в этом сплаве составляет 0.75%, более чем в 6 раз выше, чем в  $\text{Ti}_{50.1}\text{Ni}_{49.9}$ . Было обнаружено, что  $\approx 13.0$  об.% аустенита не участвуют в мартенситном превра-

щении. Значительное расхождение экспериментально измеренных и теоретически рассчитанных величин восстанавливаемых деформаций может быть связано с присутствием остаточного аустенита и большим объёмным эффектом превращения [1].

Аналогичные исследования были проведены для четверного сплава  $\text{Ti}_{29.7}\text{Ni}_{50.3}\text{Hf}_{10}\text{Zr}_{10}$ . В нём одновременно с протеканием обратного мартенситного превращения был обнаружен эффект перехода аустенита из частично упорядоченного состояния в полностью упорядоченную B2 фазу [3]. Поскольку длина рассеяния тепловых нейтронов титаном отрицательна, дифракция нейтронов оказывается предпочтительным методом исследования эффектов упорядочения в подобных сплавах.

## Novel electrode materials for sodium-ion batteries

The development of lithium-ion technologies and the active use of lithium-ion batteries in various devices lead to a sharp increase in the consumption of lithium, whose natural reserves are limited. Chemical current sources based on sodium ions are considered as alternative current sources. Sodium is one of the most abundant elements in the earth's crust and is close to lithium in its properties. The study of compounds promising for use as cathode materials for sodium-ion batteries is highly relevant today.

One of such materials is sodium hexacyanoferrate, Prussian White, with the general formula  $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y}\cdot z\cdot y\cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $x$  –  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  vacancies,  $y$  – their number), which has high values of en-

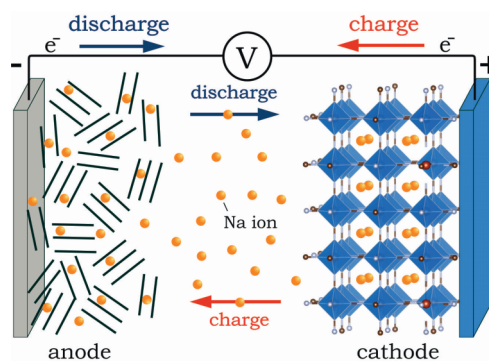
ergy capacity and charge/discharge rate. Its open frame structure can easily accommodate sodium ions and ensure their rapid transport (Fig. 1). However, standard eco-friendly methods for their synthesis suggest the presence of a number of  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  vacancies and structured water in the initial structure of the compound, which affect the stability of the crystal lattice during electrochemical cycling and lead to a drop in capacity after long-term operation. To study the structural phase transitions in the cathode material during the charge-discharge process, as well as the structural aspects of the capacity drop, the *in situ/operando* X-ray diffraction and neutron diffraction on an electrochemical cell during its cycling is used. In *in situ* measurements,

Fig. 1

Schematic representation of the operating principle of a sodium-ion battery.

Рис. 1

Схематическое изображение принципа работы натрий-ионного источника тока.



## Новые электродные материалы для натрий-ионных аккумуляторов

Развитие литий-ионных технологий и активное использование литий-ионных аккумуляторов в самых разнообразных устройствах ведут к резкому росту потребления лития, природные запасы которого ограничены. В качестве альтернативных рассматриваются химические источники тока на основе ионов натрия, одного из самых распространенных элементов в земной коре и по своим свойствам являющегося самым близким к литию элементом. Поиск и исследование соединений, перспективных для использования в качестве катодных материалов для натриевых источников тока, сегодня весьма актуальны.

Одним из таких материалов является гексацианоферрат натрия Prussian White с общей формулой  $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y}\cdot z\cdot y\cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $x$  — вакансии

$\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $y$  — их количество), обладающий высокими значениями энергоёмкости и скорости заряда/разряда. Его открытая каркасная структура может легко вмещать ионы натрия и обеспечивать их быструю транспортировку (Рис. 1). Однако стандартные экологичные методы их синтеза предполагают наличие ряда вакансий  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  и структурированной воды в исходной структуре соединения, которые влияют на устойчивость кристаллической решетки при электрохимическом циклировании и приводят к падению емкости после длительной работы. Для исследования структурных фазовых переходов в катодном материале в процессе заряда-разряда, а также структурных аспектов падения емкости используется метод *in situ/operando* дифракции нейтронов или рентгеновских лучей на электрохими-

an array of diffraction patterns for the cathode material is obtained, the analysis of which makes it possible to determine the structural phases of the material at different stages of sodium intercalation/deintercalation, their transformation during charge/discharge, and the change in the unit cell parameters of these phases (Fig. 2).

*In situ* studies of an electrochemical cell with commercial Prussian White as an active material performed at FLNP using X-ray diffractometer Empyrean PANalytical have revealed that in a completely discharged state (the cathode material is intercalated with sodium) the material has a rhombohedral structure (phase "R", sp. gr. *R-3*, see Fig. 2) [1]. A small fraction of the dehydrated rhom-

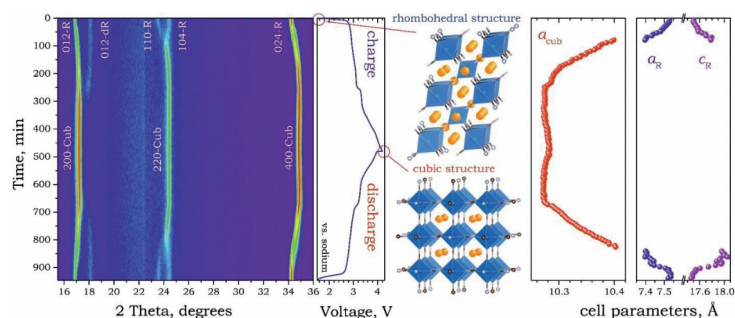
bohedral phase (dR-phase, sp. gr. *R-3*) is also present. Deintercalation of sodium from the structure of hexacyanoferrate during cell charging leads to the transition of the R-phase into a sodium-deficient cubic phase ("Cub", sp. gr. *Fm-3m*) and the disappearance of the dR-phase. Upon discharge, a symmetrical transition of the cubic phase into the rhombohedral R phase and the emergence of the dR phase occur. After long-term cycling of the cell, an incomplete transition from the cubic phase to the rhombohedral R-phase is observed. The measured large volume changes in the cubic phase during the charge/discharge process can lead to structural degradation of a part of the material, which, as a consequence, causes a drop in capacity.

Fig. 2

Evolution of X-ray diffraction patterns measured during charge and subsequent discharge of the electrochemical cell with sodium hexacyanoferrate Prussian White as an active cathode material. The corresponding voltage curve and changes in the unit cell parameters of the cubic and rhombohedral phases are presented.

Рис. 2

Эволюция рентгеновских дифракционных картин, измеренных в ходе заряда и последующего разряда электрической ячейки с гексацианоферратом натрия Prussian White в качестве активного катодного материала. Также показаны соответствующие изменения напряжения и параметров ячеек кубической и ромбоэдрической фаз.



ческой ячейке в процессе ее циклирования. В ходе *in situ* измерений получают массив дифракционных картин от катодного материала, из анализа которых определяют структурные фазы материала на разных этапах интеркаляции/деинтеркаляции натрием, их трансформацию в ходе заряда/разряда и изменение параметров кристаллической решетки этих фаз (Рис. 2).

*In situ* исследования, проведенные в ЛНФ на рентгеновском дифрактометре Empyrean PANalytical с электрохимической ячейкой с коммерческим Prussian White, выявили, что в полностью разряженном состоянии (интеркалированном натрием) материал находится в ромбоэдрической фазе (пр. гр. *R-3*, фаза «R», см. Рис. 2) [1]. Кроме этого, присутствует дегидратированная

ромбоэдрическая фаза (фаза «dR», пр. гр. *R-3*), доля которой зависит от термической подготовки электрода. Деинтеркаляция натрия из структуры гексацианоферрата при заряде сопровождается переходом R-фазы в натрий-дефицитную кубическую фазу («Cub», пр. гр. *Fm-3m*) и исчезновением dR-фазы. При разряде происходит симметричный переход кубической фазы в ромбоэдрическую R-фазу и появление dR-фазы. После многократного циклирования ячейки наблюдается неполный переход кубической фазы в ромбоэдрическую R-фазу. Возможно, именно большие объемные изменения кубической фазы в процессе заряда/разряда приводят к структурным деградациям части материала, обуславливающим падение емкости.

## Magnetic thin films for spintronics

In FLNP, reflectometry of polarized neutrons are applied to study the properties of magnetic thin films with a complex layered structure.

The present-day technological level of magnetron sputtering and molecular beam epitaxy make it possible to produce layered heterostructures with extremely small (up to one nanometer) layer thicknesses. Due to the commensurability of layer thicknesses with different correlation lengths, such structures exhibit a number of new and unusual (in comparison with macroscopic systems) effects, which opens up new opportunities for the development of nanotechnologies. Of particular interest today are low-dimensional combined structures with superconducting and ferromagnetic proper-

ties, in which the antagonism of these properties, on the one hand, and the closeness in the magnitude of the exchange interaction length and coherent superconductivity length in a ferromagnet, on the other hand, leads to the realization of fundamentally new temperature phenomena related to magnetic and superconducting states in layered structures. Interest in such systems is due to the need for alternative (to classical semiconductor) technologies, for example, in the framework of the development of spintronics and the creation of a quantum computer.

A group of researchers from FLNP and the Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Yekaterinburg) carried out a

Fig. 1. Periodic heterostructures with superconducting/ferromagnetic layers and their characterization by magnetometry and reflectometry of polarized neutrons for determining magnetization distribution in the layers.

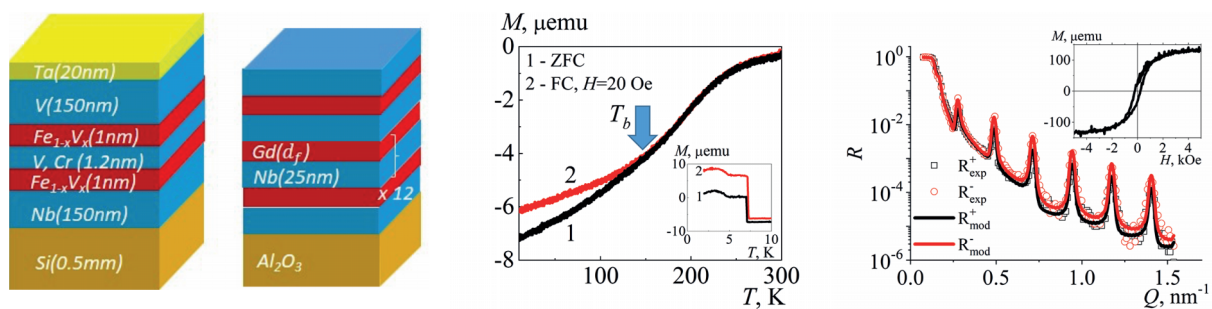


Рис. 1. Периодические гетероструктуры со сверхпроводящими/ферромагнитными слоями и их характеристика методами магнитометрии и рефлектометрии поляризованных нейтронов для определения распределения намагниченности в слоях.

## Магнитные тонкие плёнки для спинтроники

В ЛНФ с помощью рефлектометрии поляризованных нейтронов изучают свойства магнитных тонких плёнок со сложной слоистой структурой.

Современный технологический уровень методов магнетронного напыления и молекулярно-лучевой эпитаксии делает возможным изготовление слоистых гетероструктур с экстремально малыми (до одного нанометра) толщинам слоев. Из-за соразмерности толщин слоев с различными корреляционными длинами в таких структурах наблюдается множество новых и необычных (в сравнении с макроскопическими системами) эффектов, которые открывают новые возможности для развития нанотехнологий. Особый интерес сегодня представляют низкоразмерные комбинированные структуры со сверхпроводя-

щими и ферромагнитными свойствами, в которых антагонизм этих свойств, с одной стороны, и близость по величине длины обменного взаимодействия и когерентной длины сверхпроводимости в ферромагнетике, с другой стороны, приводят к реализации принципиально новых температурных явлений, связанных с магнитными и сверхпроводящими состояниями в слоистых структурах. Интерес к таким системам обусловлен потребностью в альтернативных (к классическим полупроводниковым) технологиях, например, в рамках развития спинтроники и создания квантового компьютера.

Группа исследователей из ЛНФ и Института физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург) проводила комплексный анализ магнитных гетеро-

comprehensive analysis of magnetic heterostructures with superconducting properties, where experiments on polarized neutron reflectometry with the REMUR instrument of the IBR-2 reactor were decisive (Fig. 1). The magnetic and superconducting properties of inhomogeneous multilayer structures with alternating superconducting and ferromagnetic layers (e.g., niobium/gadolinium) were studied in detail. New, previously unpredicted effects were observed. It was found that the superconducting and magnetic properties of the studied heterostructures are due to the presence of superparamagnetic clusters. At present, research is underway on rare-earth films based on dysprosium and holmium with non-trivial magnetic ordering. For a better analysis

of layered structures, a new mode was made on the REMUR reflectometer: detection of the accompanying secondary radiation in the form of charged particles and gamma-rays emitted after the capture of neutrons by matter nuclei and in the form of neutrons with spin flip upon reflection from a magnetically non-collinear medium (Fig. 2). As a result, the spatial resolution in determining the position of the emitting layer from the reflection curves was improved to 1 nm.

The results of the study can be used in the development of systems with specific electronic properties, such as superconducting spin valves, magnetic memory devices, and polarized electron injectors.

Fig. 2. Ionization chamber (1 — neutron beam; 2 — input and output windows; 3 — cathode; 4 — grid; 5 — mesh frame; 6 — anode) for measuring intensity of reflected neutrons (1) and charged particles (2) from Cu(10nm)/V(55nm)/CoFe(5nm)<sup>6</sup>LiF(5nm)/V(15nm)//glass. Neutron reflection coefficient (1,2) and the coefficient of secondary radiation (gamma-rays) (3,4).

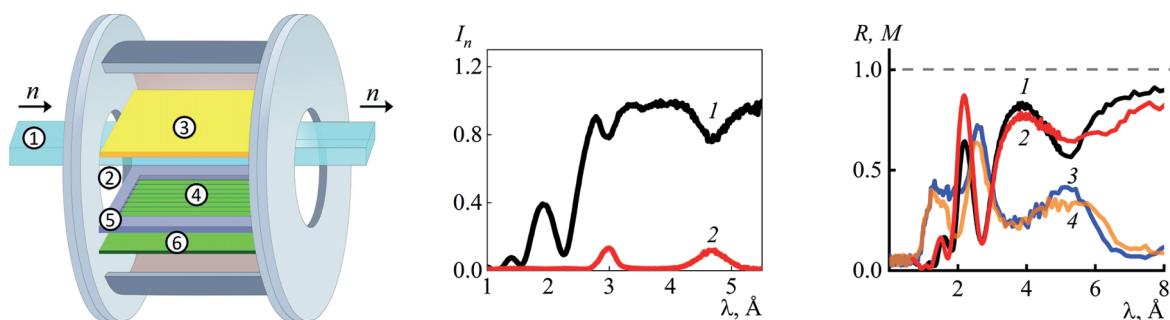


Рис. 2. Ионизационная камера (1 — пучок нейтронов; 2 — входное и выходное окна; 3 — катод; 4 — сетка; 5 — рамка сетки; 6 — анод). Интенсивность отраженных нейтронов (1) и заряженных частиц (2) для Cu(10нм)/V(55нм)/CoFe(5нм)<sup>6</sup>LiF(5нм)/V(15нм)//стекло. Коэффициент отражения нейтронов (1,2) и коэффициент вторичного излучения (гамма-кванты) (3,4).

структур со сверхпроводящими свойствами, где решающими являются эксперименты по рефлектометрии поляризованных нейтронов на установке РЕМУР реактора ИБР-2 (Рис. 1). Детально изучались магнитные и сверхпроводящие свойства неоднородных многослойных структур с чередующимися сверхпроводящими и ферромагнитными слоями (например, ниобий/гадолиний). Наблюдались новые, не предсказанные ранее, эффекты. Установлено, что сверхпроводящие и магнитные свойства исследованных гетероструктур обусловлены наличием суперпарамагнитных кластеров. На данный момент ведутся исследования редкоземельных плёнок на основе диспрозия и гольмия с нетривиальным магнитным упорядочением. Для более качествен-

ного анализа слоистых структур создана и применена новая мода на рефлектометре РЕМУР: регистрация сопутствующего вторичного излучения в виде заряженных частиц и гамма-квантов, вылетающих после захвата нейтронов ядрами вещества и в виде нейтронов с переворотом спина при отражении от магнитно-неколлинеарной среды (Рис. 2). В результате пространственное разрешение при определении из рефлектометрических кривых положения излучающего слоя улучшено до 1 нм.

Результаты работ могут использоваться в разработке систем с заданными электронными свойствами, например, сверхпроводящих спиновых вентилях, устройств магнитной памяти, инжекторов поляризованных электронов.

## Magnetite at high pressure: anomalous physical properties

Magnetite is one of the first magnetic solids, which has become known to mankind. The word “magnetism” comes from the name of the ancient Greek region of Magnesia, where deposits of magnetite in mineral form were discovered. Investigations of magnetite have played a significant role in the development of a number of important concepts in condensed matter physics related to the insulator-metal transition and charge ordering phenomena. Magnetite has also been widely applied in technological developments for thousands of years, starting with the use in ancient compasses for navigation

about three thousand years ago and ending with advanced nanotechnologies in the field of medical diagnostics and therapy, imaging, and the production of magnetic nanocomposite materials and electronic devices.

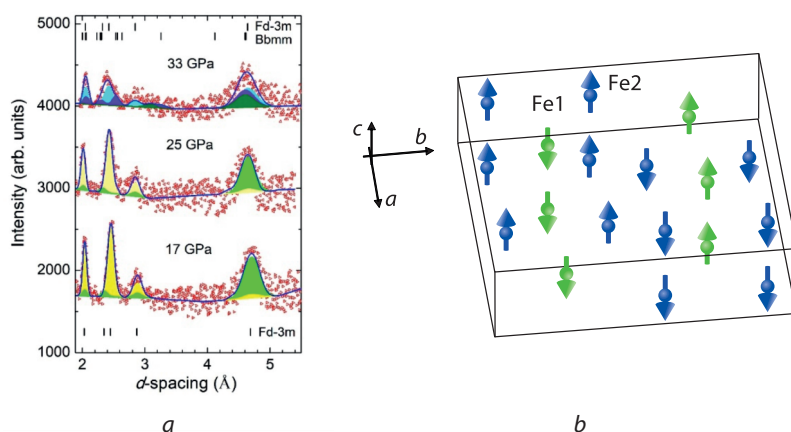
Recently, an anomalous behavior of the magnetic and electronic properties of magnetite has been revealed, associated with a pressure-induced structural phase transition occurring at 20–25 GPa. To elucidate the nature of this phenomenon, its magnetic and electronic properties were studied using neutron diffraction (ND) and synchrotron  $^{57}\text{Fe}$

Fig. 1

Neutron diffraction patterns of magnetite, measured at pressures up to 33 GPa and processed by the Rietveld method (a). Magnetic structure of the orthorhombic pressure-induced phase of magnetite (b).

Рис. 1

Нейтронные дифракционные спектры магнетита, измеренные при давлениях до 33 ГПа и обработанные по методу Ритвелда (а). Магнитная структура орторомбической фазы высокого давления магнетита (б).



## Магнетит при высоких давлениях: anomalous physical properties

Магнетит — одно из первых магнитных веществ, с которым познакомилось человечество. Слово “магнетизм” берет свое начало от названия древнегреческого региона “Магнезия”, где были найдены залежи магнетита в минеральной форме. Исследования магнетита сыграли значительную роль в становлении ряда важных концепций в области физики конденсированного состояния, связанных с явлениями перехода диэлектрик-металл и зарядового упорядочения. Также уже на протяжении нескольких тысячелетий магнетит остается широко востребованным в развитии различных технологий, начиная от использования в древних компасах для навигации

около 3000 лет назад и заканчивая передовыми нанотехнологиями в области медицинской диагностики и терапии, имиджинга, производства магнитных нанокompозитов, электронных устройств.

Недавно было обнаружено anomalous поведение магнитных и электронных свойств магнетита, связанных со структурным фазовым переходом, возникающим при воздействии высоких давлений около 20–25 ГПа. Для выявления природы этих явлений проведено исследование магнитных и электронных свойств магнетита с помощью методов нейтронной дифракции и синхротронной мессбауэровской спектроскопии



Mössbauer spectroscopy (SMS) in the range of pressures (0–40 GPa) and temperatures (10–300 K) [1]. A structural phase transition from the initial cubic spinel phase to the orthorhombic post-spinel high-pressure phase, occurring at  $P = 28$  GPa, leads to a peculiar behavior of hyperfine interaction parameters.

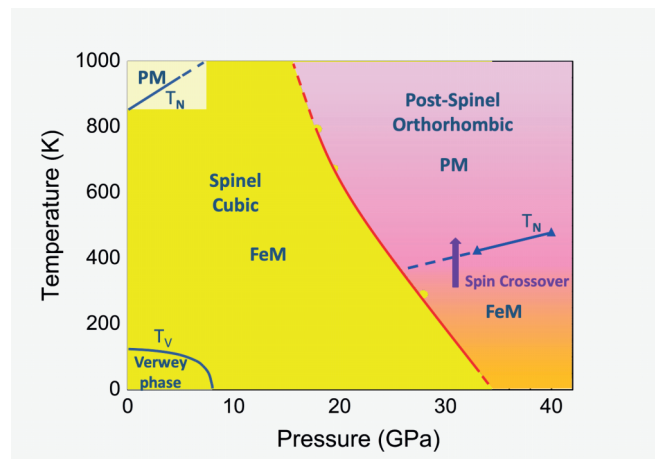
The magnetic order symmetry in the pressure-induced phase of magnetite was determined from the ND data (Fig. 1). It was found that for this weakly ferrimagnetic phase, the Néel temperature decreases more than twice down to  $T_{NP} \sim 420$  K compared to the initial ambient-pressure phase, which has a more pronounced magnetization. At higher

pressures of 33 GPa and ambient temperature, a high-spin ( $HS, S = 5/2$ ) to low-spin ( $LS, S = 1/2$ ) state crossover of  $Fe^{3+}$  ions was also revealed by SMS measurements. The structural, magnetic and electronic phase diagram of magnetite in the studied range of thermodynamic parameters was determined (Fig. 2).

The obtained information is essential for understanding the structure-properties relationship in magnetite, a material equally important both for the development of modern concepts in fundamental science and for technological applications, as well as related systems.

Fig. 2  
Structural, magnetic and electronic phase diagram of magnetite.

Рис. 2  
Структурная, магнитная и электронная фазовая диаграмма магнетита.



пии на ядрах  $^{57}Fe$  в диапазоне давлений 0–40 ГПа и температур 10–300 К [1]. Структурный фазовый переход из первоначальной кубической фазы шпинели в орторомбическую фазу постшпинели наблюдался при  $P = 28$  ГПа, что проявлялось в особенностях поведения параметров сверхтонких взаимодействий.

На основе данных нейтронной дифракции определена симметрия магнитного порядка в фазе высокого давления магнетита (рис. 1). Оказалось, что эта фаза является слабо ферримагнитной и ее температура Нееля,  $T_{NP} \sim 420$  К, более чем в два раза меньше по сравнению с величиной для кубической фазы шпинели, магнитный порядок в которой имеет другую симметрию и характеризуется большим значением спонтанной намагниченности. При более высо-

ких давлениях около 33 ГПа и комнатной температуре, в мессбауэровских экспериментах также наблюдался спиновый кроссовер из высокоспинового ( $HS, S = 5/2$ ) в низкоспиновое ( $LS, S = 1/2$ ) состояние ионов  $Fe^{3+}$ . Результаты проведенных исследований позволили получить детальную структурную, магнитную и электронную фазовую диаграмму магнетита в широком диапазоне термодинамических параметров (рис. 2).

Полученная экспериментальная информация имеет существенное значение для понимания структурных механизмов формирования физических свойств магнетита, являющегося материалом большой значимости как для развития современных представлений в фундаментальной науке, так и для технологических применений, а также родственных соединений.

## Origin of band magnetism in mixed-valence materials

The question of the origin of magnetism is perhaps the oldest scientific problem in the world, dating back to ~2000 BC. During this time, the science of magnetic phenomena has evolved into a vast area of condensed matter physics, where the presence of magnetically active  $3d$ ,  $4f$  or  $5f$  electronic states leads to a large number of new physical phenomena.

The method of inelastic neutron scattering (INS) is a direct spectroscopic probe, which allows studying and analysing magnetic dynamics at the microscopic level. Here, the results of INS measurements and analysis for the mixed valence (MV) system  $\text{CePd}_3$  [1] are presented. The experiments were carried out on the MERLIN spectrometer at the Rutherford Appleton Laboratory, UK.

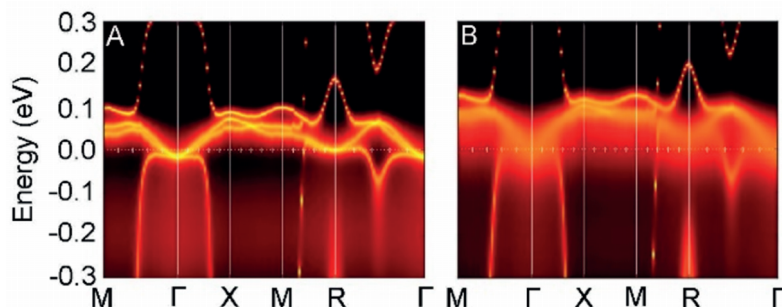
A development of the dynamic mean field theory (DMFT) in the early 90s of the last century allows taking into account strong electron correlations when calculating the electronic structure and dynamic susceptibility  $\chi''(Q,\omega)$  that is related to the scattering law measured in INS experiments as  $S(Q,\omega) \sim \chi''(Q,\omega)/(1 - \exp(-\omega/k_B T))$ . Figure 1 shows the electronic spectral function of  $\text{CePd}_3$  calculated by the DFT+DMFT method for two temperatures (A) 100K and (B) 400K. There are two interesting features of the electronic structure of  $\text{CePd}_3$ : presence of two electron pockets at the Fermi level at  $\Gamma$  and R points and unfilled flat bands at ~50 meV at X and M points. An increase in temperature also leads to a substantial loss of coherence of the  $4f$  bands near the Fermi level. Figure 2 shows the results of INS

Fig. 1

Electronic spectral function of  $\text{CePd}_3$  calculated by the DFT+DMFT method.

Рис. 1

Электронная спектральная функция  $\text{CePd}_3$ , вычисленная методом DFT+DMFT.



## Зонный магнетизм в материалах с переменной валентностью

Вопрос о происхождении магнетизма, возможно, является самой старой научной проблемой, её появление датируется ~2000 годом до н. э. За это время наука о магнитных явлениях эволюционировала в обширную область физики конденсированных сред, где наличие магнитоактивных  $3d$ ,  $4f$  или  $5f$  электронных состояний приводит к большому числу новых физических явлений.

Неупругое рассеяние нейтронов (НРН) является прямым спектроскопическим методом изучения и анализа магнитной динамики на микроскопическом уровне. В настоящей работе представлены результаты исследований системы с переменной валентностью (ПВ)  $\text{CePd}_3$  [1]. Эксперименты по НРН были проведены на спектрометре MERLIN в Лаборатории Резерфорда Апплетона, Великобритания.

В начале 90-х годов прошлого века была соз-

дана теория динамического среднего поля (dynamical mean field theory — DMFT), позволяющая учитывать сильные электронные корреляции при вычислении электронной структуры и динамической восприимчивости  $\chi''(Q,\omega)$ , которая связана с законом рассеяния, измеряемого в экспериментах НРН, как  $S(Q,\omega) \sim \chi''(Q,\omega)/(1 - \exp(-\omega/k_B T))$ . На рис. 1 показаны вычисленные методом DFT+DMFT электронные спектральные функции  $\text{CePd}_3$  для двух температур (A) 100K и (B) 400K. Как видно, имеются две интересные особенности электронной структуры  $\text{CePd}_3$ : наличие двух электронных карманов на уровне Ферми в  $\Gamma$  и R точках и незаполненных плоских зон при ~50 мэВ в X и M точках, а также — значительная потеря когерентности  $4f$  зон в районе уровня Ферми при повышении температуры. На рис. 2 показаны результаты измерений НРН на  $\text{CePd}_3$  в абсолютных еди-

measurements for CePd<sub>3</sub> in absolute units at a temperature of 5 K in the form of a two-dimensional slice  $\chi''(Q, \omega)$  (K, L) and a fixed value of  $H = 1.5$ , at energies of 35 meV (A) and 60 meV (B). As it can be seen from these two figures, there is a very radical change in the intensity distribution for different energies. Panels (C) and (D) show the results of the DFT+DMFT calculations, which are in very good agreement with the experimental results without any adjustable parameters.

A detailed comparison [1] of 4D  $S(Q, \omega)$  from INS experimental data and *ab initio* DFT+DMFT calculations showed excellent agreement over a wide range of  $(Q - \omega)$ . This is the first successful observation and quantitative analysis based on DFT+DMFT calculations of intraband excitations as a function of  $(Q - \omega)$ . The physical result of this part of the work is that the inelastic features observed in the exper-

iment are due to the creation of electron-hole pairs. As noted above, an increase in temperature leads to blurring of well-defined (at low temperatures)  $4f$  zones (see Fig. 1). The INS measurements performed for CePd<sub>3</sub> at 6 K and 300 K showed a radical change in the magnetic dynamics with increasing temperature. As shown in Figure 2E, the entire structure of dynamic susceptibility at 60 meV disappears completely at 300 K and the DFT+DMFT calculations perfectly describe the observed effect. This means that at high temperatures, the magnetic moments of  $4f$  electrons are in a paramagnetic state, and as the temperature decreases, the hybridization of cerium  $f$  electrons and palladium  $d$  electrons leads to appearance of coherent  $f$  bands and, accordingly, to appearance of a rich structure in 4D  $\chi''(Q, \omega)$  discussed above.

Fig. 2

Dynamic magnetic susceptibility of CePd<sub>3</sub> (A-D). Temperature dependence of dynamic magnetic susceptibility of CePd<sub>3</sub> (E). Open (grey) circles are INS measurements at 6 K (300 K) and at energy transfer of 60 meV. Solid lines are the results of DFT+DMFT calculations.

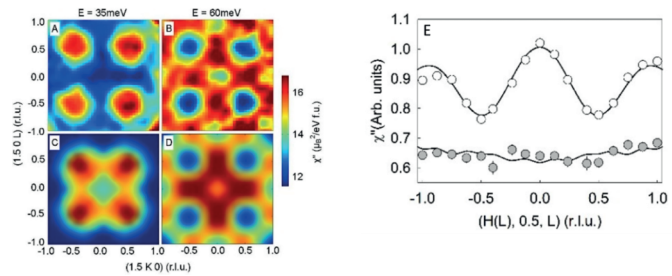


Рис. 2

Динамическая восприимчивость CePd<sub>3</sub> (A-D). Температурная зависимость динамической магнитной восприимчивости CePd<sub>3</sub> (E). Белые (серые) кружки — НРН измерения при 6 К (300 К) и передаче энергии 60 мэВ. Сплошные линии — DFT+DMFT вычисления.

ницах при температуре 5 К в виде двухмерного сечения  $\chi''(Q, \omega)$  (K, L) и фиксированном значении  $H = 1.5$  при энергиях 35 мэВ (A) и 60 мэВ (B). Как видно из этих двух рисунков, имеет место радикальное изменение распределения интенсивности для разных энергий. В панелях (C) и (D) показаны результаты DFT+DMFT вычислений, которые демонстрируют очень хорошее согласие с результатами эксперимента без каких-либо подгоночных параметров.

Детальное сравнение [1] 4D  $S(Q, \omega)$  из данных эксперимента НРН и *ab initio* DFT+DMFT вычислений показало отличное согласие в широкой области  $(Q - \omega)$ . Это первое успешное наблюдение и количественный анализ на основе DFT+DMFT вычислений внутризонных возбуждений (intraband excitations) как функции  $(Q - \omega)$ . Физический результат этой части работы состоит в том, что неупругие особенности, наблюдаемые в экс-

перименте, обусловлены рождением электронно-дырочных пар. Как уже отмечалось, повышение температуры приводит к размытию хорошо определенных, при низкой температуре,  $4f$  зон (рис.1). Проведенные измерения НРН на CePd<sub>3</sub> при 6 К и 300 К показали радикальное изменение магнитной динамики при повышении температуры. Как показано на рис. 2(E), вся структура динамической восприимчивости при энергии 60 мэВ полностью исчезает при 300 К и DFT+DMFT вычисления отлично описывают наблюдаемый эффект. Это означает, что при высоких температурах магнитные моменты  $4f$  электронов находятся в парамагнитном несвязанном состоянии и по мере понижения температуры гибридизация  $f$  электронов церия и  $d$  электронов палладия приводит к возникновению когерентных  $f$  зон и, соответственно, к появлению особенностей  $\chi''(Q, \omega)$ , которые обсуждались выше.

## Dynamics of materials for photocatalysis

Photocatalysts are substances that accelerate chemical reactions when exposed to light. Such materials are of topic research interest, in particular, for solving the problems of ecology and energy saving. Well-known photocatalysts based on  $\text{TiO}_2$  exhibit photocatalytic activity only under ultraviolet radiation due to a large band gap. In recent years, photocatalysts containing bismuth in its rare oxidation state  $\text{Bi}^{5+}$ , capable of operating under visible light, have been considered as an attractive alternative. These include compounds based on  $\text{NaBiO}_3$ , namely, the hydrated phase containing water in the crystal structure —  $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (hereinafter NBH),

which, upon heating, transforms into the dehydrated  $\text{NaBiO}_3$  phase (hereinafter NBO) (Fig. 1).

Since the effect of water on photocatalytic activity is debated, and some authors propose to combine both phases within a single heterostructure, the phase transformation of NBH–NBO was studied both in terms of the structure and dynamics of water molecules. The initial samples were polycrystals characterized by the morphology of aggregated nanosheets (Fig. 2).

X-ray diffraction studies, as well as inelastic neutron scattering (INS) studies using the NERA facility of the IBR-2 reactor, showed that the phase

Fig. 1. Scheme of the phase transformation from the hydrated  $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  phase (NBH) to the dehydrated  $\text{NaBiO}_3$  phase (NBO).

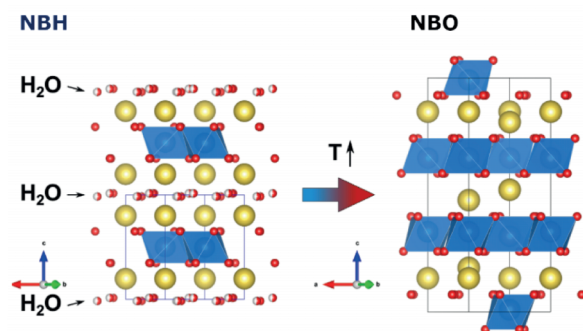


Рис. 1. Схема фазового превращения из гидратированной  $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  фазы (NBH) в дегидратированную  $\text{NaBiO}_3$  фазу (NBO).

Fig. 2. SEM images of a NBH sample.

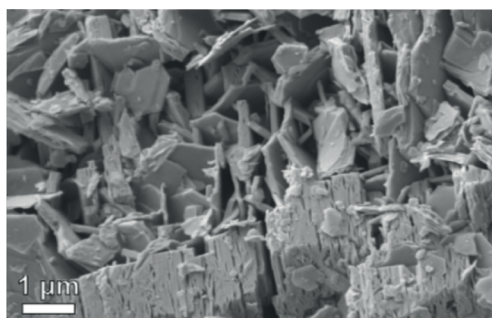


Рис. 2. СЭМ-изображения образца NBH.

## Динамика материалов для фотокатализа

В настоящее время активно исследуются фотокатализаторы — вещества, которые ускоряют химические реакции под действием света, в частности, для решения задач экологии и энергосбережения. Известные фотокатализаторы на основе  $\text{TiO}_2$  в силу большой ширины запрещённой зоны проявляют фотокаталитическую активность только под действием ультрафиолетового излучения. В последние годы в качестве привлекательной альтернативы рассматриваются фотокатализаторы, содержащие висмут в необычной для него степени окисления  $\text{Bi}^{5+}$ , способные работать в видимой части спектра. К таким соединениям относятся соединения на основе  $\text{NaBiO}_3$ , а именно гидратированная фаза, содержащая

воду в кристаллической структуре —  $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (далее NBH), которая превращается при нагревании в дегидратированную фазу  $\text{NaBiO}_3$  (далее NBO) (рис. 1).

Поскольку влияние воды на фотокаталитическую активность дискутируется, а некоторые авторы предлагают комбинировать обе фазы в рамках одной гетероструктуры, было проведено исследование фазового превращения NBH–NBO как с точки зрения структуры, так и динамики молекул воды. Исходные образцы представляли собой поликристаллы, характеризующиеся пластинчатой морфологией (рис. 2).

Рентгенодифракционные исследования, а также исследования методом неупругого рассея-

transformation is discrete — the phase with the NBH structure is directly transformed into the phase with the NBO structure without the formation of intermediate polymorphic modifications that differ in stoichiometry (water content) (Fig. 3). During the phase transformation, a physical mixture of NBH and NBO phases is observed, while the mass fraction of one phase increases due to the decrease in the other, in addition, the similarity of the INS spectra for samples with different water content indicates that the conformation of water molecules in the NBH phase does not change significantly upon sample dehydration (Fig. 4).

Fig. 3. Temperature evolution of XRD pattern.

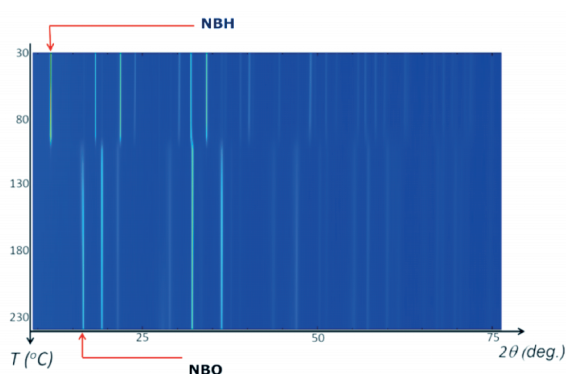


Рис. 3. Температурная эволюция рентгенограммы.

ния нейтронов на установке NEPA реактора ИБР-2 показали, что фазовое превращение является дискретным — фаза со структурой NBH непосредственно трансформируется в фазу со структурой NBO без формирования промежуточных полиморфных модификаций, отличающихся стехиометрией (содержанием воды) (рис. 3). В процессе фазового превращения наблюдается физическая смесь NBH и NBO фаз, при этом массовая доля одной фазы увеличивается за счёт уменьшения другой, тогда как подобие спектров неупругого рассеяния нейтронов для образцов с разным содержанием воды свидетельствует о том, что конформация молекул воды в фазе NBH при обезвоживании образца существенно не меняется (рис. 4).

Combined infrared spectroscopy (IR) and Raman analysis revealed the resonance dipole-dipole interaction of water molecules, which is also manifested in INS spectra as Davydov splitting (Fig. 4). This dynamic interaction occurs between structurally equivalent neighbouring water molecules that vibrate as coupled oscillators [1].

The studies performed provide a more detailed insight into the real temperature evolution of hydrated  $\text{NaBiO}_3$  and, therefore, represent a step forward towards understanding and controlling its photocatalytic properties.

Fig. 4. Generalized density of states (GDOS) obtained from INS spectra.

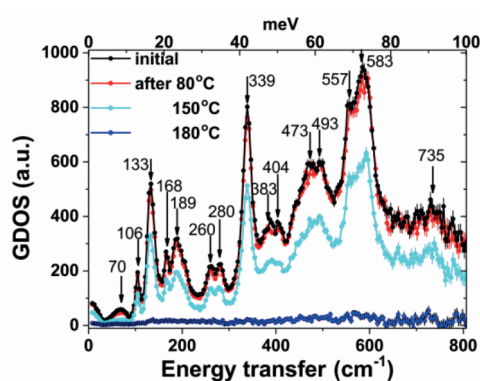


Рис. 4. Плотность состояний (GDOS), полученная из спектров неупругого рассеяния нейтронов.

Совместный анализ ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния света выявил резонансное диполь-дипольное взаимодействие молекул воды в гидратированной фазе, которое также проявляется в спектрах неупругого рассеяния нейтронов в виде Давыдовского расщепления (рис. 4). Это динамическое взаимодействие происходит между структурно эквивалентными соседними молекулами воды, которые колеблются как динамически связанные осцилляторы [1].

Проведённые исследования дают подробное представление о реальной температурной эволюции гидратированного  $\text{NaBiO}_3$  и, следовательно, являются шагом к пониманию и контролю его фотокаталитических свойств.

## Elemental analysis of impurities in composite materials

Protective coatings based on the system of titanium (Ti) and aluminum (Al) are used in the manufacturing industry for processing cutting parts of tools (Fig. 1). Composite material  $Ti_{1-x}Al_xN$ , which is applied both in the form of a monolayer and multilayer coating, improves thermal stability and resistance to oxidation. Also, due to the combination of unique electrophysical and optical characteristics, structural modifications of AlN find wide application as various functional environments in modern micro-, nano- and optoelectronics.

The production of composite materials for tool-making purposes faces significant technical and economic difficulties (pressure 8–10 GPa and

temperature up to 1700–2200 K). To reduce the pressure and temperature of their synthesis, various reaction mixtures consisting of cubic boron nitride and a binder are used. In the process of thermobaric sintering, composite materials for various tool-making purposes are formed from these mixtures. At present, the world scientific community takes a comprehensive approach to the choice of composite materials. There are studies on the use of titanium- and aluminum-containing binders, and recently investigations have begun on the combined use of titanium- and aluminum-containing components of binders. However, no investigations have been conducted to study the elemental and

Fig. 1

Composite materials protect the cutting tools. Source: <https://pxhere.com/ru/photo/937445>

Рис. 1

Композитные материалы защищают режущие инструменты. Источник: <https://pxhere.com/ru/photo/937445>



## Элементный анализ примесей в композитных материалах

Защитное покрытие на основе системы титана (Ti) и алюминия (Al) используется в обрабатывающей промышленности для обработки режущей части инструмента (рис. 1). Композиционный материал  $Ti_{1-x}Al_xN$ , который используется как в виде монослойного, так и мультислойного покрытия, улучшает термостабильность и стойкость к окислению. Также благодаря сочетанию уникальных электрофизических и оптических характеристик структурные модификации AlN находят широкое применение в качестве различных функциональных сред современной микро-, nano- и оптоэлектроники.

Получение композиционных материалов инструментального назначения связано со значительными технико-экономическими трудностями (давление 8–10 ГПа и температура до

1700–2200 К). Для снижения давления и температуры синтеза используются различные реакционные смеси, состоящие из кубического нитрида бора и связки. В процессе термобарического спекания из данных смесей формируются композиционные материалы различного инструментального назначения. В настоящее время мировая научная общественность всесторонне подходит к выбору композиционных материалов. Существуют работы по использованию титаносодержащих и алюминийсодержащих связок, а в последнее время начались исследования по совместному использованию титан- и алюминийсодержащих компонентов связок. Исследования по изучению элементного и примесного состава синтезируемых композитов не проводились.

Синтез композиционных материалов про-

impurity composition of synthesized composites.

The synthesis of composite materials was performed at the Scientific and Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus (Minsk). Samples of the B-N-Al-Ti system were synthesized from elemental Al, Ti and hexagonal modification of BN (in the ratio Al:Ti:BN=0.25:0.25:0.50 by weight) under high pressure from 2.0 to 5.0 GPa and at different temperatures from 500°C to 2000°C. X-ray diffraction data for B-N-Al samples showed that starting from a temperature of 1500°C and 2000°C and at a pressure of 5.0 GPa, the formation of Al<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, Ti<sub>x</sub>N<sub>y</sub> phase, and the phase transition of hexagonal BN into cubic BN modification (Fig. 2) are observed.

Using neutron activation analysis (NAA), we determined the elemental composition of the synthesis equipment components (heater, container, plug), burden materials, and synthesized composite

materials. The study of the elemental composition of composite materials revealed that out of 40 elements found in the synthesis equipment components, only 8 migrate to composites (Mn, Br, Sr, Zr, Sb, La, Sm, Hf). Out of 34 elements determined in the burden materials, 27 were identified in the synthesized composites. It was found that the elements accumulate in the samples in different ways. For example, Sr, Sm, Hf, Th and U migrate into the depth of the sample. V, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Sb, Ta, U accumulate in the upper layers along the width (diameter).

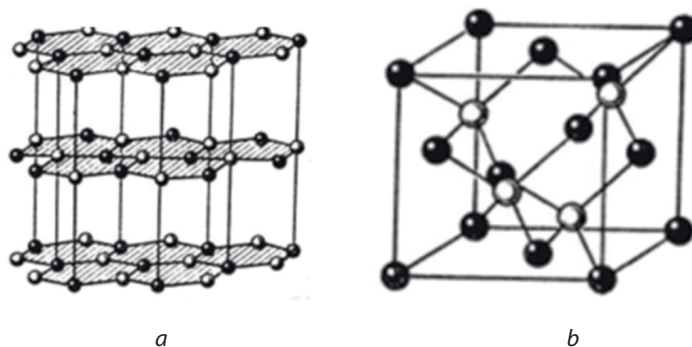
The study revealed that the optimal conditions for the synthesis of B-N-Al-Ti-based composite materials are a temperature of 2000°C and a pressure of 5.0 GPa. The obtained results can be used in modeling diffusion processes, as well as in describing solid-phase doping in the sintering process.

Fig. 2

Forms of boron nitride (a) hexagonal, (b) cubic.

Рис. 2

Формы нитрида бора (а) гексагональная, (б) кубическая.



водился в Научно-практическом центре Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (г. Минск). Получение образцов системы B-N-Al-Ti проводилось из элементарных Al, Ti и гексагональной модификации BN (в соотношении Al:Ti:BN=0.25:0.25:0.50 по массе) под разным значением высокого давления от 2.0 до 5.0 ГПа, при разных значениях температуры от 500°C до 2000°C. Данные рентгеновской дифракции образцов системы B-N-Al показали, что в образцах начиная с температуры 1500°C и 2000°C и при давлении 5.0 ГПа идет образование фазы Al<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, Ti<sub>x</sub>N<sub>y</sub> и присутствует фазовый переход гексагонального BN в кубическую модификацию BN (рис. 2).

С помощью нейтронного активационного анализа (НАА) элементный состав был определен в элементах оснастки (нагреватель, контейнер, заглушка), компонентах исходной шихты, синтезированных композиционных материалах.

Исследование элементного состава композитных материалов показало, что из 40 элементов, обнаруженных в оснастке, только 8 мигрируют в композиты (Mn, Br, Sr, Zr, Sb, La, Sm, Hf). Из 34 элементов, содержащихся в шихте, 27 были найдены в полученных композитах. Было обнаружено, что элементы по-разному аккумулируются в образцах; так, например, Sr, Sm, Hf, Th и U мигрируют в глубину образца. В верхних слоях по ширине (диаметру) аккумулируются V, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Sb, Ta, U.

В результате работы было установлено, что оптимальными условиями для синтеза композитных материалов на основе B-N-Al-Ti является температура 2000°C и давление 5.0 ГПа. Полученные результаты могут быть использованы в моделировании диффузионных процессов, а также в описании твердофазного легирования в процессе спекания.

## In search of a metastable phase of Fe-Ga alloy

Interest in Fe-Ga alloys arose in the early 2000s after the discovery of the giant magnetostriction effect in them. It is now well known that the Fe-Ga system is characterized by the presence of two peaks of magnetostriction corresponding to the content of 19–20 at.% and 27–29 at.% Ga. A minimum is observed between these regions, and at a gallium content of >30 at.% magnetostriction decreases quite sharply. From the point of view of the practical use of Fe-Ga alloys, the region with a relatively low content of gallium (<30 at.%) is of greatest interest. Accordingly, the main efforts were directed to its study, while alloys with a high Ga content fell out of sight. Nevertheless, there is a need to study them, since at high concentrations of gal-

lium the precipitation of the metastable  $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$  phase is possible. According to theoretical estimates [1], this phase can be observed in Fe-Ga alloys with a decrease in the concentration of Ga down to 25 at.%. Its formation can affect the behavior of the magnetostriction constant (rapid decrease at a gallium content of >30 at.%). A series of diffraction experiments were carried out at the IBR-2 reactor at FLNP JINR, the purpose of which was to determine the concentration ranges and conditions under which  $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$  phases can be observed.

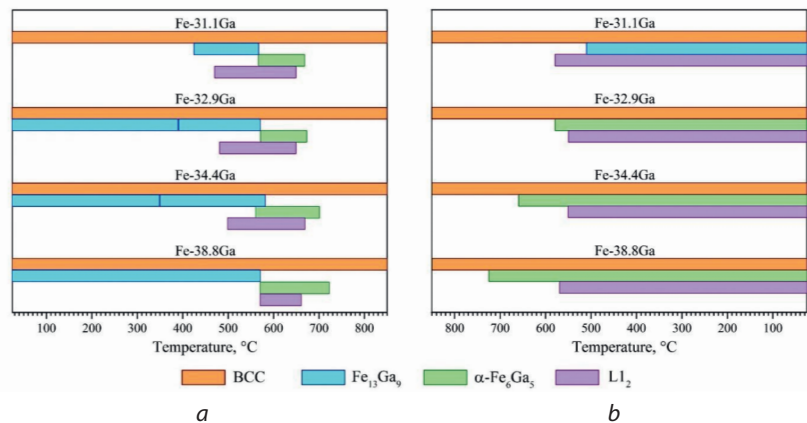
For a long time there was no information about the crystal structure of the  $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$  intermetallic compound, which was designated as the M-phase in early works devoted to the study of the

Fig. 1

Temperature ranges for the existence of phases during heating to 850°C (a) and subsequent cooling (b).

Рис. 1

Температурные интервалы существования фаз в процессе нагрева до 850°C (a) и последующего охлаждения (b).



## В поисках метастабильной фазы Fe-Ga сплава

Интерес к Fe-Ga сплавам возник в начале 2000-х гг. после открытия в них эффекта гигантской магнитострикции. Сейчас хорошо известно, что для системы Fe-Ga характерно наличие двух пиковых значений магнитострикции, соответствующих содержанию 19–20 ат.% и 27–29 ат.% Ga с глубоким провалом между этими областями и довольно резким спадом при содержания галлия >30 ат.%. С точки зрения перспективы практического использования Fe-Ga сплавов наибольший интерес представляет область с относительно малым содержанием галлия (<30 ат.%), соответственно, основные усилия были направлены на ее изучение, в то время как сплавы с большим содержанием Ga несколько выпали из поля зрения. Тем не менее, в их изучении есть необходимость, так как при высоких concentra-

циях галлия возможно выделение метастабильной фазы  $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$ , которая согласно теоретическим оценкам [1], может наблюдаться в этих сплавах при понижении концентрации Ga вплоть до 25 ат.%. Ее формирование может влиять на поведение константы магнитострикции (быстрое уменьшение при содержании галлия >30 ат.%). В ЛНФ ОИЯИ на реакторе ИБР-2 была выполнена серия дифракционных экспериментов, целью которых было определение того, в каких диапазонах концентраций и при каких условиях в принципе возможно выделение фазы  $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$ .

Стоит отметить, что долгое время не было вообще никакой информации о кристаллической структуре интерметаллида  $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$ , который в ранних работах, посвященных изучению диаграммы состояния Fe-Ga, обозначался как M-



Fe-Ga state diagram. The necessary structural data were obtained recently in joint studies in cooperation with the group of Prof. Leineweber [1].

Comparative studies of the evolution of the phase composition of Fe-(31–38)Ga alloys in the as-cast state were carried out using the HRFD diffractometer during continuous heating to 850°C and subsequent cooling. The results obtained for the temperature ranges of the existence of various structural phases are shown in Fig. 1. Phase transformations in these metastable alloys proceed in a similar way and consist of several stages characterized by a certain set of features.

It was found that the  $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$  phase is present in the initial as-cast state of alloys with high gallium concentrations of 32.9–38.4 at.%, and the region of

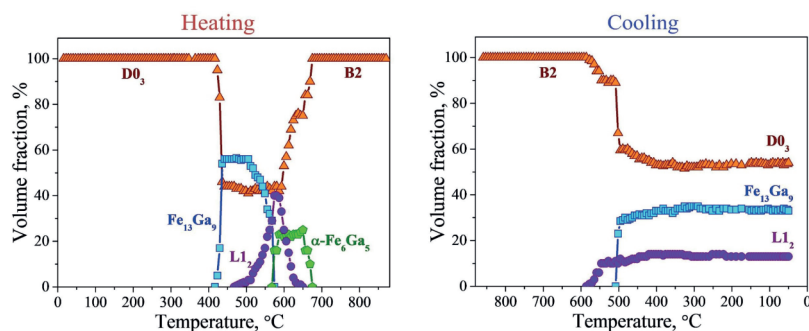
its existence is limited to a maximum temperature of ~570°C. An interesting fact is that a preliminary decrease in the iron content in  $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$  is necessary for the  $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_6\text{Ga}_5$  transition to occur. Therefore, this phase transformation occurs after preliminary precipitation of the iron-rich  $\text{L}_{12}$  phase (Fig. 2).  $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$  is not detected during further cooling.  $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$  is absent in the as-cast state when the gallium content decreases to 31.1 at.%, but it precipitates during heating at ~425°C and is present up to 570°C, as in other alloys. In contrast to alloys with a higher Ga concentration, intermetallic  $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$  precipitates in the Fe-31.1 at.% Ga alloy during cooling at ~510°C, thus preventing the emergence of another monoclinic phase,  $\alpha\text{-Fe}_6\text{Ga}_5$ . These results are presented in [2, 3].

Fig. 2

The evolution of the phase composition of Fe-31Ga alloys during heating and subsequent cooling.

Рис. 2

Эволюция фазового состава сплавов Fe–31Ga в процессе нагрева и последующего охлаждения.



фаза. Лишь недавно в совместной работе с группой проф. Ляйневебера удалось получить необходимые структурные данные [1].

На дифрактометре HRFD были проведены сравнительные исследования эволюции фазового состава сплавов Fe-(31–38)Ga в as cast состоянии при непрерывном нагреве до 850°C и последующем охлаждении. Полученные результаты по температурным интервалам существования различных структурных фаз показаны на рис. 1. Из них следует, что фазовые превращения в этих метастабильных сплавах протекают похожим образом и состоят из нескольких стадий, характеризующихся определенным набором признаков.

Было обнаружено, что в сплавах с большими концентрациями галлия 32.9–38.4 ат.% фаза  $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$  имеется в исходном «as-cast» состоянии и

область ее существования ограничивается максимальной температурой ~570°C. Интересен тот факт, что для того, чтобы произошел переход  $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_6\text{Ga}_5$ , необходимо предварительное уменьшение содержания железа в  $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$ . Именно по этой причине это фазовое превращение происходит после предварительного выделения богатой железом фазы  $\text{L}_{12}$  (рис. 2). При охлаждении сплавов с 32.9–38.4 ат.% Ga фаза  $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$  не образуется. При уменьшении содержания галлия до 31.1 ат. % в as cast состоянии  $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$  отсутствует, но выделяется в процессе нагрева при ~425°C и существует, как и в других сплавах, вплоть до 570°C. В отличие от сплавов с большей концентрацией в сплаве Fe-31.1Ga интерметаллид  $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$  выделяется в процессе охлаждения при ~510°C, предотвращая выделение  $\alpha\text{-Fe}_6\text{Ga}_5$ . Эти результаты представлены в статьях [2, 3].

[2] Vershinina T. N., et.al. J. Alloy. Compd. 889 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161782

[3] Vershinina T. N., et.al. J. Alloy. Compd. 934 (2023). DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.167967

## Texture of zirconium alloys for nuclear industry

Due to excellent mechanical properties, corrosion resistance and low neutron absorption, Zr-Nb alloys are widely used in nuclear reactor designs. However, a crystallographic preferred orientation — a crystallographic texture — is formed in these alloys during the processes of thermomechanical treatment. It determines the anisotropy of the physical properties (elastic, plastic, thermal, etc.) of products, and also affects the mechanisms of their degradation: for example, the preferred orientation of hydride precipitates, radiation creep, or swelling.

Thermal neutron diffraction is a unique non-destructive method that makes it possible to study the crystallographic texture of bulk samples with linear dimensions of  $\sim$  several cm. At FLNP JINR, this method is implemented on a specialized time-of-flight diffractometer SKAT.

Investigation of samples from several batches of pressure tubes (diameter 100 mm, wall thickness 4 mm) made of Zr-2.5%Nb alloy using a multi-stage process (extrusion at 800°C, air cooling down to room temperature, cold-pilger rolling and final ther-

Fig. 1

a) Scheme of the Zr-2.5%Nb alloy pressure tube and the macroscopic coordinate system. b) Alloy microstructure, TEM [2]. c) 684 experimental (lower half) and 684 model refined (upper half) diffraction patterns for the sample. d) Several Zr-2.5%Nb pole figures in the sample.

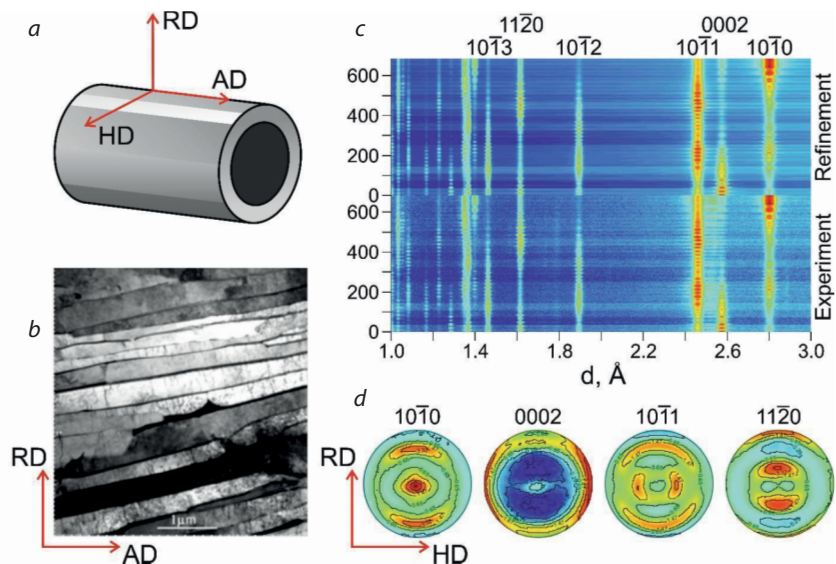


Рис. 1

a) Схематичный вид трубы из Zr-2.5%Nb сплава и макрокоординатная система координат. б) Микроструктура сплава, ПЭМ [2]. в) 684 измеренных (нижняя половина) и 684 уточнённых модельных дифракционных спектров образца (верхняя половина). г) Некоторые полюсные фигуры Zr-2.5%Nb в образце.

## Текстура циркониевых сплавов для атомной промышленности

Благодаря отличным механическим свойствам, коррозионной стойкости и низкому поглощению нейтронов, сплавы Zr-Nb широко применяются в конструкциях ядерных реакторов. Однако в ходе процессов термомеханической обработки в этих сплавах формируется преимущественная ориентация зёрен — кристаллографическая текстура. Она обуславливает анизотропию физических свойств (упругих, пластических, тепловых и др.) изделий, а также влияет на механизмы их деградации: например, преимущественную ориентацию преципитатов гидридов, радиационную ползучесть или распухание.

Дифракция тепловых нейтронов является уникальным неразрушающим методом, позволяющим исследовать кристаллографическую текстуру объёмных образцов с линейными размерами порядка нескольких сантиметров. В ЛНФ ОИЯИ этот метод реализован на специализированном времяпролётном дифрактометре SKAT.

Изучение образцов из нескольких серий труб высокого давления (диаметр 100 мм, толщина стенок 4 мм), изготовленных из сплава Zr-2.5%Nb с помощью многоэтапного процесса (экструзия при 800°C, охлаждение на воздухе до комнатной температуры, холодная пилигримо-

mal treatment at 400°C for 24 hours) showed that a strong one-component texture is formed in the tubes with the preferred orientation of  $\{10\ \underline{1}\ 0\}$  crystallographic planes along the axial direction of the tube, and (0001) planes tangential to the tube surface [1] (Fig. 1). The texture component is very narrow relative to the angles  $\varphi_1$  (half-width of the distribution is, on average,  $\approx 8.8^\circ$ ) and  $\varphi_2$  ( $\approx 7.7^\circ$ ); relative to the angle  $\Phi$ , the distribution of orientation intensity is much broader ( $\approx 35.2^\circ$ ) (Fig. 2). In general, the texture characteristics in tubes from different batches do not change much. However, the samples from the front part of the tubes show a less sharp texture than the samples from the back

part of the tubes: the texture indices are 6.5 and 7.8, respectively.

Comparison of these results with data obtained with neutron diffractometers at other research centers shows the high precision of texture measurements by the neutron diffraction method. For example, the typical uncertainty in texture index values is about 5%, the uncertainty in the angular position of the texture component is about 1%, and about 2% in its angular width. Features of the neutron diffraction texture analysis on the SKAT diffractometer and examples of typical problems being solved are given in a recent review [2].

Fig. 2

a) Scheme of the preferred orientation of crystallites in the Zr-2.5%Nb alloy. b) Distribution of the orientation intensity in the orientation space. c) Sections of the distribution of the orientation intensity along  $\varphi_1$  and  $\Phi$  angles in different parts samples from the front and back parts of tubes.

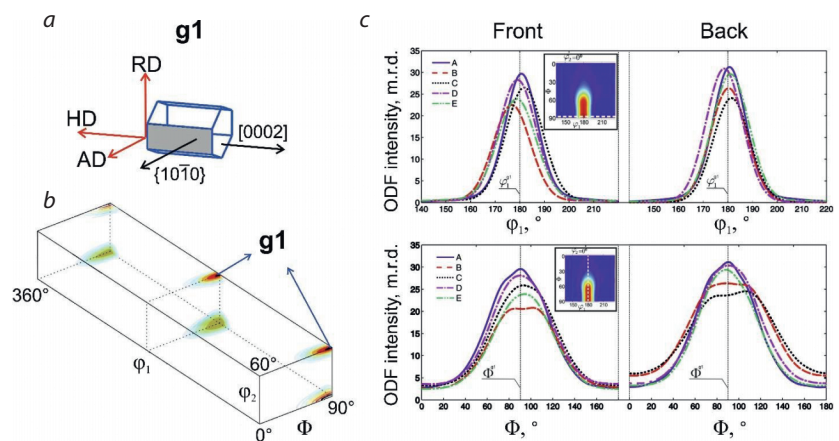


Рис. 2

a) Схематичный вид преимущественной ориентации кристаллитов в Zr-2.5%Nb сплаве. b) Распределение ориентационной интенсивности в ориентационном пространстве. c) Сечения распределения ориентационной интенсивности вдоль углов  $\varphi_1$  и  $\Phi$  в различных образцах из начальной и конечной частей труб.

вая прокатка и выдержка при 400°C в течение 24 часов) показало, что в них формируется острая однокомпонентная текстура с преимущественной ориентацией кристаллографических плоскостей  $\{10\ \underline{1}\ 0\}$  вдоль аксиального направления трубы, а плоскостей (0001) — касательно к поверхности трубы [1] (Рис. 1). Текстурная компонента очень узкая относительно углов  $\varphi_1$  (полуширина распределения в среднем  $\approx 8.8^\circ$ ) и  $\varphi_2$  ( $\approx 7.7^\circ$ ), относительно угла  $\Phi$  распределение ориентационной интенсивности намного шире ( $\approx 35.2^\circ$ ) (Рис. 2). В целом, характеристики текстуры в трубах из различных серий практически не изменяются. Однако образцы из начальной части труб демонстрируют менее острую текс-

туру, чем образцы из конечной части труб: текстурный индекс равен 6.5 и 7.8 соответственно.

Сравнение этих результатов с данными, полученными на нейтронных дифрактометрах в других исследовательских центрах, показывает высокую точность измерений текстуры нейтронографическим методом. Так, типичная неопределённость измерения текстурного индекса составляет около 5%, угловой позиции текстурной компоненты — около 1%, её ширины — около 2%. Особенности нейтронографического текстурного анализа на дифрактометре SKAT и примеры решаемых научных задач приведены в свежем обзоре [2].

## Van der Waals magnets for spintronics and nanoelectronics

Two-dimensional (2D) van der Waals (vdW) layered magnetic materials demonstrate novel challenging physical phenomena and are considered as promising building blocks for creating advanced spintronics and nanoelectronics devices. These materials possess a graphene-like magnetic lattice symmetry and demonstrate the existence of magnetic ordering down to the monolayer limit at sufficiently high temperatures. The occurrence of new topological spin excitations, insulator-metal transition, spin crossover, and superconductivity has recently been discovered in vdW magnets.

Structural, magnetic and vibrational properties of a model representative of 2D vdW materials – ferromagnet  $\text{CrBr}_3$ , were studied by X-ray, neutron diffraction and Raman spectroscopy in a wide temperature range of 5–300 K, Fig. 1 [1]. The magnetic moments of Cr ions forming a graphene-like magnetic lattice in Br-Cr-Br layers were found to order ferromagnetically below the Curie temperature  $T_C = 36$  K. An anomalous behavior of the structural parameters in the temperature range of ferromagnetic ordering, and a negative thermal expansion of the unit cell volume and quasi two-di-

Fig. 1

a) Neutron diffraction patterns of  $\text{CrBr}_3$  measured at different temperatures and calculated profiles obtained using the Rietveld method. b) The schematic view of rhombohedral crystal structure of  $\text{CrBr}_3$  with symmetry  $R\bar{3}$ . On the right van der Waals atomic layers are shown, top and side view.

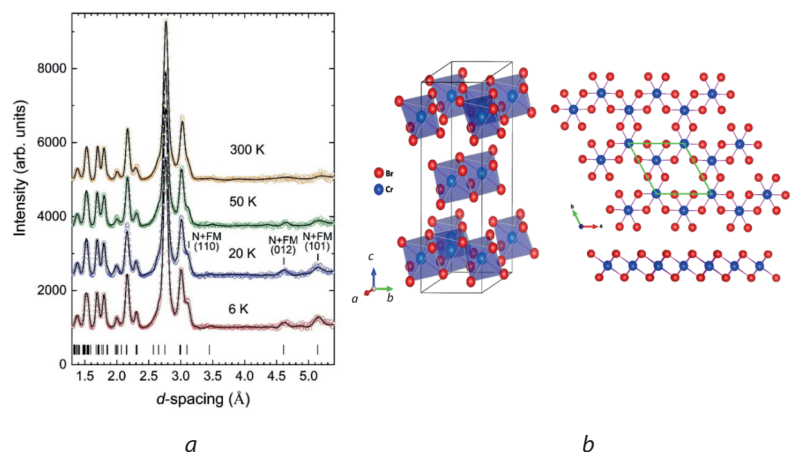


Рис. 1

a) Нейтронные дифракционные спектры  $\text{CrBr}_3$ , измеренные при различных температурах, и профили, рассчитанные по методу Ритвелда. b) Ромбоэдрическая кристаллическая структура  $\text{CrBr}_3$  симметрии  $R\bar{3}$ . Справа показаны ван-дер-ваальсовы атомные слои, вид сверху и сбоку.

## Ван-дер-ваальсовы магнетики для спинтроники и наноэлектроники

Квазидвумерные (2D) ван-дер-ваальсовы слоистые магнитные материалы демонстрируют ряд новых физических явлений и рассматриваются в качестве перспективных систем для создания передовых устройств спинтроники и наноэлектроники. Магнитная решетка данных материалов подобна графену и в них наблюдается магнитное упорядочение вплоть до предела молекулярного монослоя при достаточно высоких температурах. Недавно в ван-дер-ваальсовых материалах были обнаружены новые типы спиновых возбуждений, переход диэлектрик-металл, спиновый кроссовер, сверхпроводимость.

Структурные, магнитные и колебательные свойства модельного представителя семейства ван-дер-ваальсовых магнетиков  $\text{CrX}_3$  –  $\text{CrBr}_3$  исследованы с помощью методов рентгеновской, нейтронной дифракции и рамановской спектроскопии в диапазоне температур 5–300 K, рис. 1 [1]. Магнитные моменты ионов Cr, формирующие графеноподобную магнитную решетку в слоях Br-Cr-Br, упорядочиваются ферромагнитно при температуре Кюри  $T_C = 36$  K. В области  $T_C$  обнаружено anomalous поведение структурных параметров (рис. 2). Ниже этой температуры характер теплового расширения объема элементар-

dimensional van der Waals layers in the temperature range  $T < T_C$  were revealed (Fig. 2). In addition, an anomalous thermal variation of interatomic distances and angles was also observed. In the Raman spectra, these structural effects provoke an additional increase in the frequencies of most of the observed vibrational modes caused by pronounced spin-phonon coupling.

It should be noted that negative thermal expansion is a relatively rare physical effect found only in a few classes of materials. The coefficient of linear

thermal expansion of atomic layers in  $\text{CrBr}_3$  in the region  $T < T_C$ ,  $\alpha_l = -1.6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , is close to the corresponding value for graphene at low temperatures.

The obtained results demonstrated good compatibility of materials such as  $\text{CrX}_3$  ( $X$  – halide) and graphene for the possible fabrication of heterostructures based on them. Its practical use can become an important step towards the development of an advanced generation of spintronics, nanoelectronics, information recording and storage devices.

Fig. 2. a) Temperature dependences of the lattice parameters and unit cell volume of  $\text{CrBr}_3$ , normalized to the corresponding values at room temperature. b) Temperature dependences of distances between Cr magnetic ions inside van der Waals layers (intra-layer) and between layers (inter-layer).

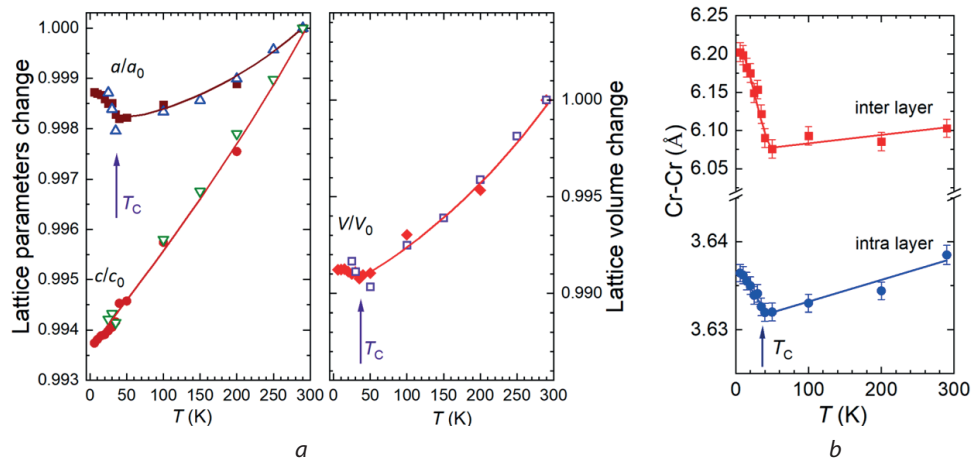


Рис. 2. а) Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки кристаллической решетки  $\text{CrBr}_3$ , отнормированные на соответствующие значения при комнатной температуре. б) Температурные зависимости расстояний между магнитными ионами Cr внутри ван-дер-ваальсовых слоев (intra-layer) и между слоями (inter-layer).

ной решетки и ван-дер-ваальсовых слоев изменялся с положительного на отрицательный. В области температуры магнитного упорядочения также наблюдались значительные эффекты спин-фононного взаимодействия, проявляющиеся в аномальном увеличении большинства частот колебательных мод.

Следует отметить, что отрицательное тепловое расширение является сравнительно редким физическим эффектом, обнаруженным лишь в нескольких классах материалов. Коэффициент теплового расширения атомных слоев  $\text{CrBr}_3$  в области  $T < T_C$ ,  $\alpha_l = -1.6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , близок к соответ-

ствующей величине для графена в области низких температур.

Полученные результаты свидетельствуют о хорошей совместимости материалов типа  $\text{CrX}_3$  ( $X$  — галоген) и графена с точки зрения перспектив создания гетероструктур на их основе, практическое использование которых может стать важным шагом на пути к разработке передового поколения устройств спинтроники, нанoeлектроники, записи и хранения информации.

## Ferroelectric properties of M-type hexaferrites

Hexaferrites and their solid solutions attract a lot of attention due to their outstanding physical properties. Relatively high values of the Curie temperature and resistivity characterize barium hexaferrite as an N-type semiconductor with stability over a wide temperature range. As a rule, the hexagonal crystal structure of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  is described with a nonpolar centrosymmetric space group (SG)  $P6_3/mmc$ . Its complex unit cell contains two formula units ( $Z = 2$ ) and is characterized by significant crystalline and magnetic anisotropy (Fig. 1).

The discovery of ferroelectric properties (see Fig. 2a) coexisting with ferrimagnetic ordering in M-type hexaferrites contradicts the presence of an inversion center in their structure and allows these

materials to be characterized as promising multiferroics that can be used for nonvolatile memory at room temperature based on nonlinear magneto-electric effects. Attempts to revise the symmetry of both barium and strontium hexaferrites have been carried out in Ref. [1, 2], where M-type hexaferrite structure was investigated using X-ray and neutron diffraction (see Fig. 2b) and described in the framework of polar non-centrosymmetric SG  $P6_3mc$  (see Fig. 2b). It should be noted that the lattice parameters have similar values for both SG unit cells. This means that the main difference between them should be associated with the local displacement of the ions that form the unit cell.

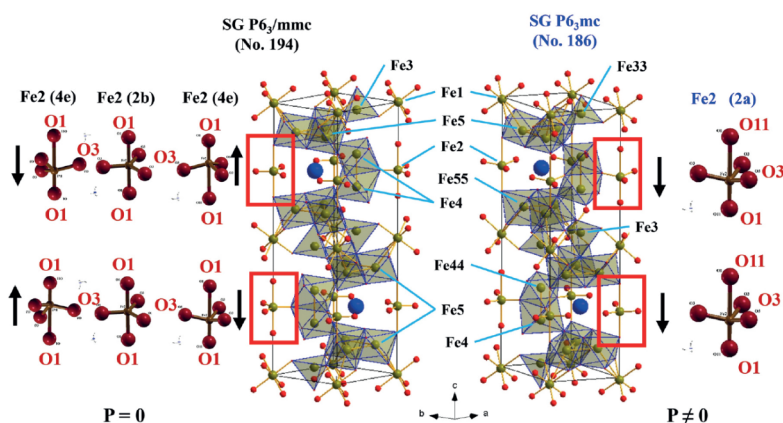
The displacement of Fe ions from the local cen-

Fig. 1

Representation of the crystal structure of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  in the framework of centrosymmetric  $P6_3/mmc$  and non-centrosymmetric  $P6_3mc$  space groups.

Рис. 1

Схематическое представление кристаллической структуры  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  в рамках centrosимметричной  $P6_3/mmc$  и нецентросимметричной  $P6_3mc$  пространственных групп.



## Сегнетоэлектрические свойства в гексаферритах М-типа

Гексаферриты и их твердые растворы привлекают большое внимание благодаря своим выдающимся физическим свойствам. Относительно высокие значения температуры Кюри и удельного сопротивления характеризуют гексаферрит бария как стабильный в широком диапазоне температур полупроводник N-типа. Как правило, кристаллическую структуру  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  описывают в рамках неполярной centrosимметричной пространственной группы пр. гр.  $P6_3/mmc$ . Его сложная элементарная ячейка содержит две формульные единицы ( $Z = 2$ ) и характеризуется значительной кристаллической и магнитной анизотропией (рис. 1a).

Однако, обнаружение сегнетоэлектрических свойств (см. рис. 2), сосуществующих с ферромагнитным упорядочением в гексаферритах

M-типа, противоречит наличию центра инверсии в их структуре и позволяет охарактеризовать эти материалы как перспективные мультиферроики, которые могут быть использованы в качестве энергонезависимой памяти при комнатной температуре на основе нелинейных магнитоэлектрических эффектов. Попытки пересмотра симметрии как бариевых, так и стронциевых гексаферритов были предприняты в [1, 2], где структура гексаферрита M-типа исследовалась методом рентгеновской и нейтронной дифракции (см. рис. 2a) и описана в рамках полярной нецентросимметричной пр. гр.  $P6_3mc$  (см. рис. 2b). Следует отметить, что параметры решетки имеют близкие значения для элементарных ячеек обеих пр. гр. Это означает, что основное различие между ними должно заключаться в локальном

ters of their oxygen environment should lead to the appearance of distortions of oxygen polyhedra [2]. The main difference between a non-centrosymmetric unit cell and a centrosymmetric one may be due to the unequal distortion of neighboring oxygen polyhedra and the possibility of displacement of iron ions localized in trigonal bipyramidal polyhedra in one direction.

The polarization difference  $\Delta P$  between the polar and nonpolar phases was calculated using the continuous adiabatic transformation assumption, which involves scaling the internal strain with the order parameter  $\eta$  ( $0 < \eta < 1$ ). Since the polarization of the centrosymmetric structure  $P6_3/mmc$  vanishes due to symmetry,  $\Delta P$  coincides with the remnant polarization of the nonpolar phase. We get the in-

crement  $\Delta P \approx 0.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  for each step  $\Delta\eta$ , which is very close to 1/4 of the full value. It is necessary to note that the transition path has no effect on the final result. The evolution of the electric polarization obtained by us is shown in Fig. 2c. Figure 2d allows us to estimate the value of the energy barrier of the system during the transition from the polar SG  $P6_3mc$  configuration to the nonpolar SG  $P6_3/mmc$  configuration. The total energy of the unit cell of SG  $P6_3mc$  is less  $\approx 0.04 \text{ eV}/\text{f.u.}$  compared to that of the nonpolar SG  $P6_3/mmc$  cell. It should be noted that for simpler multiferroic systems,  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{PbZrO}_3$ , in which all atoms shift along the polarization direction, the energy barrier achieves values of 0.05 and 0.2 eV/f.u., respectively.

Fig. 2. Ferroelectric hysteresis loops (a); neutron powder diffraction pattern (b) measured in experiment for  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ; electric polarization (c) and energy difference (d) calculated for transition from polar SG  $P6_3mc$  to nonpolar SG  $P6_3/mmc$  structure of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

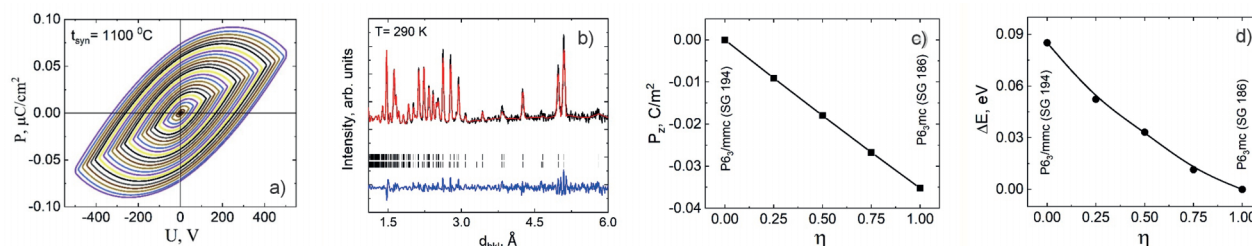


Рис. 2. Сегнетоэлектрические петли гистерезиса (a) и порошковая нейтронограмма (b) измеренные экспериментально для  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ; электрическая поляризация (c) и разность энергий (d), рассчитанная для перехода от полярной структуры  $P6_3mc$  к неполярной  $P6_3/mmc$  для  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

смещении ионов, образующих элементарную ячейку.

Вытеснение ионов Fe из локальных центров их кислородного окружения должно приводить к возникновению искажений кислородных полиэдров [2]. Основное отличие нецентросимметричной элементарной ячейки от центросимметричной может быть связано с неэквивалентным искажением соседних кислородных полиэдров и возможностью смещения ионов железа, локализованных в тригонально-бипирамидальных полиэдрах, в одном направлении.

Разность поляризаций  $\Delta P$  между полярной и неполярной фазами рассчитали с использованием предположения о непрерывном адиабатическом преобразовании, которое включает масштабирование внутренней деформации с параметром порядка  $\eta$  ( $0 < \eta < 1$ ). Поскольку поляризация центросимметричной структуры  $P6_3/mmc$

по симметрии обращается в нуль,  $\Delta P$  совпадает с остаточной поляризацией неполярной фазы. Полученное приращение  $\Delta P \approx 0.9 \text{ мкКл}/\text{см}^2$  для каждого шага  $\Delta\eta$  оказывается близко к 1/4 от полного значения. Необходимо отметить, что путь перехода не влияет на конечный результат. Эволюция полученной нами электрической поляризации показана на рис. 2c. Рисунок 2d позволяет оценить величину энергетического барьера системы на пути перехода от полярной конфигурации пр. гр.  $P6_3mc$  к неполярной конфигурации пр. гр.  $P6_3/mmc$ . Полная энергия элементарной ячейки ( $P6_3mc$ ) меньше  $\approx 0.04 \text{ эВ}/\text{ф.е.}$  по сравнению с неполярной ячейкой ( $P6_3/mmc$ ). Следует отметить, что для более простых систем мультиферроиков  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{PbZrO}_3$ , в которых все атомы смещаются вдоль направления поляризации, энергетический барьер достигает значений 0.05 и 0.2 эВ/ф.е. соответственно.

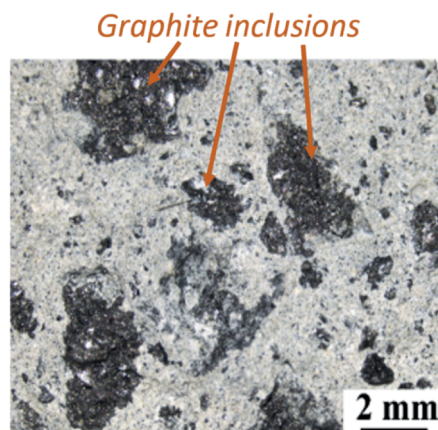
## Neutron tomography for development of novel cement materials

At present, new methods of synthesis and chemical compositions of cement materials are being actively developed in order to improve their anticorrosive and mechanical properties. Stringent requirements for technical parameters, durability and service life of cement materials that are used as components for storage of radioactive waste and in civil engineering lead to the necessity of detailed structural tests of new cement materials or existing products. The neutron tomography method is successfully used to identify and analyze the structural

features of cement materials, such as the presence and geometry of internal cracks and cavities, porosity, local structural inhomogeneities, spatial distribution of phase components. Nondestructive structural studies of a wide range of cement compositions for the construction of radioactive waste storage repositories and civil buildings are performed using the neutron radiography and tomography facility at the IBR-2 high-flux pulsed reactor of the Frank Laboratory of Neutron Physics at the Joint Institute for Nuclear Research.

Fig. 1  
Slice of a cement sample with  
graphite inclusions.

Рис. 1  
Срез цементного образца с графитовыми включениями.



## Нейтронная томография в разработке новых цементных материалов

В настоящее время активно разрабатываются новые методы синтеза и химические составы цементных материалов с целью улучшения их антикоррозионных и механических свойств. Жёсткие требования к технологическим параметрам, долговечности и сроку службы цементных материалов, используемых в качестве компонентов для хранения радиоактивных отходов и в гражданском строительстве, приводят к необходимости проведения детальной структурной диагностики новых составов или уже готовых цементных изделий. Для идентификации и анализа структурных особенностей цементных материалов: наличие и геометрии внутренних трещин и полостей, пористости, локальных струк-

турных неоднородностей, пространственного распределения фазовых компонентов, — успешно привлекается метод нейтронной томографии. Неразрушающие структурные исследования широкого круга новых составов цементных материалов для строительства хранилищ радиоактивных отходов и гражданских объектов проводятся на станции нейтронной радиографии и томографии на импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2 в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка в Объединенном институте ядерных исследований.

Нейтронные исследования позволили получить данные о внутренней структуре и геометрии трещин и фазовых компонентов в объеме мо-



Neutron studies provide data on the internal structure of objects: spatial distribution and geometry of cracks and phase components in the volume of model cement materials for storing aluminum [1] and graphite radioactive waste (Fig. 1), cavities and cracks in magnesium-potassium phosphate cements [2]. New approaches to the analysis of 3D neutron tomography data for microstructural non-destructive testing of cement materials have been developed and applied [2]; structural aspects affecting the mechanical properties of cement materials have been identified. Using the obtained structural data, it is possible to calculate the mechanical properties of composite cement matrices and determine the strength limits of these materials [3].

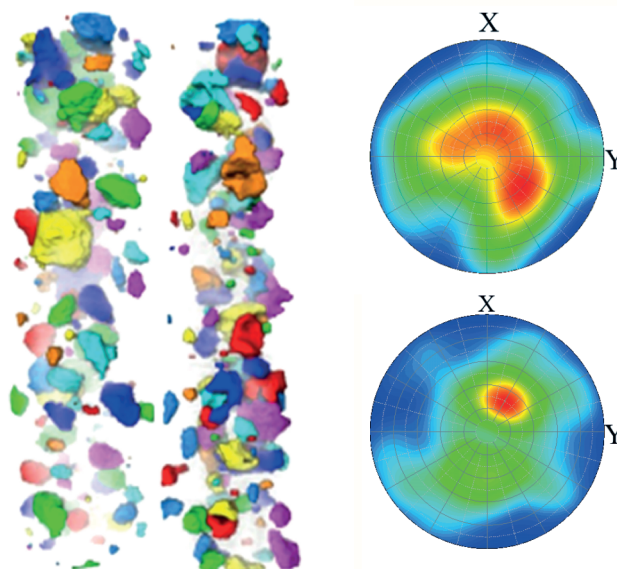
The obtained results are of great importance for the development of new and improvement of existing technologies for the synthesis of promising cement materials for the construction of radioactive waste storage repositories and civil facilities, as well as for predicting the influence of external conditions (climate humidity, atmospheric precipitation, etc.) on the mechanical and physical properties of these building materials. The research was carried out in cooperation with the colleagues from the Horia Hulubei National Institute for R&D in Physics and Nuclear Engineering (Romania) and the Nuclear Research Center of the Egyptian Atomic Energy Authority (Arab Republic of Egypt).

Fig. 2

The spatial arrangement of graphite inclusions in cement materials reconstructed from neutron tomography data and their calculated preferential orientation.

Рис. 2

Восстановленное из данных нейтронной томографии пространственное расположение и рассчитанная преимущественная ориентация графитовых включений в цементных материалах.



дельных цементных материалов для хранения алюминиевых [1] и графитовых радиоактивных отходов (Рис. 1), полостей и трещин в магний-калийевых фосфатный цементах [2]. Разработаны и применены новые подходы анализа трехмерных данных нейтронной томографии для неразрушающего микроструктурного контроля цементных материалов [2], выявлены структурные аспекты, влияющие на механические свойства цементных матриц. По полученным структурным данным можно рассчитывать механические параметры композиционных цементных матриц, выявлять пределы прочности этих материалов [3].

Полученные результаты имеют важное значение для разработки новых и совершенство-

вания существующих технологий синтеза перспективных цементных материалов для строительства хранилищ радиоактивных отходов и гражданских объектов, прогнозирования влияния внешних условий: влажность климата, атмосферные осадки и др. на механические и физические свойства этих строительных материалов. Исследования проводились совместно с коллегами из Национального института исследований и разработок в области физики и ядерной техники им. Хории Хулубея (Румыния) и Центра ядерных исследований Управления по атомной энергии Египта (Арабская Республика Египет).

## SERS-active substrates based on plasmonic nanomaterials

Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) spectroscopy is a powerful analytic tool that combines molecular specific information provided by Raman scattering with the signal-enhancing power of plasmonic nanostructures — SERS-active substrates. The SERS effect relies mainly on an enhanced electromagnetic field arising from the collective oscillation of conduction-band electrons or plasmons excited on the surface of nanoparticles of noble metals under laser irradiation. It provides express analysis of various materials, solving the problem of detection, identification, and structural study of target substances at concentrations down

to a single molecule in many areas of human life, such as medicine, biology, forensics, ecology and pharmaceuticals, etc. Of special interest is the detection and study of bioorganic macromolecules using SERS spectroscopy, in particular, proteins with anti-septic properties, since they are promising in the development of nanomaterials for the prevention and therapy of bacterial and viral diseases.

Two types of reliable and spectra-reproducible plasmonic nanostructures demonstrating an outstanding activity in SERS-spectroscopy were developed in the course of joint research conducted by JINR (Dubna, Russia) and BSUIR (Minsk, Belarus). The

Fig. 1. SEM images of SERS-active nanostructures based on (a, b) Ag particles and (c, d) Ag dendrites on porous silicon.

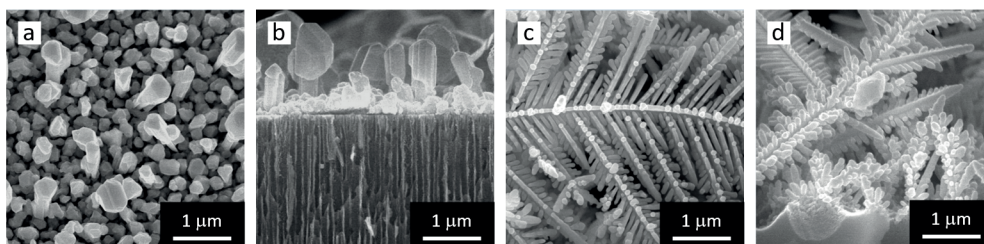


Рис. 1. СЭМ-изображения ГКР-активных подложек на основе (а, б) частиц серебра и (в, г) дендритов серебра на пористом кремнии.

## ГКР-активные подложки на основе плазмонных наноматериалов

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР-спектроскопия) — это мощный аналитический инструмент, который позволяет получить специфическую информацию о структуре молекул благодаря регистрации сигнала комбинационного рассеяния света от них, усиленного плазмонными наноструктурами — ГКР-активными подложками. ГКР-эффект в основном обеспечивается за счет аномально сильного электромагнитного поля, возникающего в результате коллективных колебаний электронов зоны проводимости или плазмонов, возбуждаемых на поверхности наночастиц благородных металлов под действием лазерного излучения. Он обеспечивает экспресс-анализ различных веществ, позволяя детектировать, идентифицировать и исследовать структуру целевых химических соединений в сверхнизких концентрациях

вплоть до единичных молекул для решения задач многих областей жизнедеятельности человека, таких как медицина, биология, криминалистика, экология и фармацевтика и т. д. Особый интерес вызывает обнаружение и изучение биологических макромолекул с помощью ГКР-спектроскопии, в частности, белков, обладающих антисептическими свойствами, поскольку они перспективны для разработки наноматериалов с целью профилактики и терапии бактериальных и вирусных заболеваний.

В ходе совместных исследований в ОИЯИ (Дубна, Россия) и БГУИР (Минск, Беларусь) были разработаны два типа надежных и воспроизводимых плазмонных наноструктур, демонстрирующих высокую активность в ГКР-спектроскопии. Первая наноструктура представлена частицами Ag с бимодальным распределением по раз-

first nanostructure is represented by Ag particles with bimodal size distribution in nano- and microscale ranges (Fig. 1). It was designed to provide reliable detection of both low-molecular and high-molecular compounds due to the combined contribution of surface plasmons in nanoparticles and multiple reflection of light between microscale particles. The second nanostructure is a coating of silver dendrites designed for imaging of individual molecules of analytes on their surface due to abnormally strong surface plasmon resonance in tiny gaps between dendritic branches. SERS-active nanostructures are formed by immersion deposition and have a uniquely long shelf life of up to three years, because the underlying template made of porous silicon gives them a negative surface po-

tential. Furthermore, the porous silicon template enables accurate control of morphology of the SERS-active nanostructure if the proper combination of its doping level and formation regimes are selected. The details of designing and producing SERS-active substrates can be found elsewhere [1, 2]. All stages of production of SERS-active substrates based on Ag nanostructures and porous silicon are cost-effective and fully compatible with conventional silicon technology.

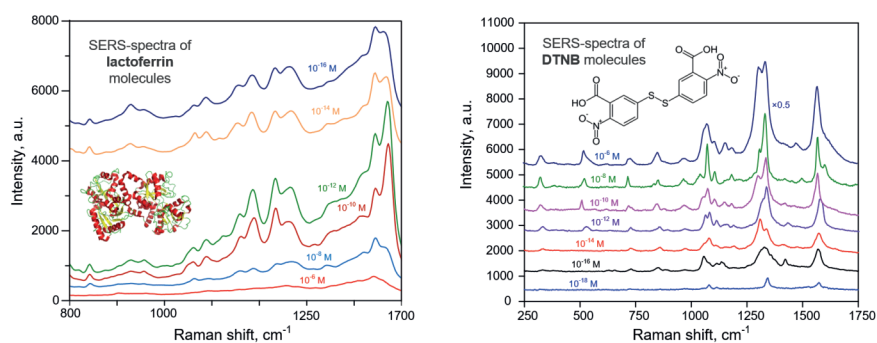
The successful combination of the highly sensitive Raman microspectrometer CARS at FLNP with these SERS-active substrates made it possible to obtain SERS spectra of bioorganic molecules from  $10^{-6}$ – $10^{-18}$  M solutions (Fig. 2).

Fig. 2

SERS-spectra of lactoferrin molecules on Ag particles and DTNB molecules on Ag dendrites.

Рис. 2

ГКР-спектры молекул лактоферрина на частицах серебра и ДТНБ на дендритах серебра.



мерам, принадлежащим нано- и микрометровому диапазонам (см. рис. 1). Она была разработана для обеспечения надежного детектирования как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений за счет комбинированного вклада поверхностных плазмонов в наночастицах и многократного отражения света между микрочастицами. Вторая наноструктура представляет собой покрытие из дендритов серебра, разработанное для визуализации отдельных молекул аналитов на их поверхности благодаря аномально сильному поверхностному плазмонному резонансу в малых зазорах между ветвями дендритов. ГКР-активные наноструктуры формируются методом иммерсионного осаждения и обладают уникально длительным сроком хранения до трех лет, поскольку используемый в качестве их основы шаблон из пористого кремния придает им отрицательный поверхностный по-

тенциал. Кроме того, пористый кремний позволяет точно контролировать морфологию ГКР-активной наноструктуры при правильном выборе типа и уровня легирования исходного кремния, а также режимов формирования пор. Детальное описание процедур формирования ГКР-активных наноматериалов можно найти в следующих работах [1, 2]. Все этапы изготовления ГКР-активных подложек на основе наноструктур из серебра и пористого кремния экономически выгодны и полностью совместимы с традиционной кремниевой технологией.

Успешная комбинация высокочувствительного рамановского микроскопа-спектрометра «CARS» в ЛНФ с указанными ГКР-активными подложками позволила зарегистрировать ГКР-спектры органических и биоорганических молекул в растворах с концентрацией  $10^{-6}$ – $10^{-18}$  M (рис. 2).

## Promising materials for artificial cornea of the eye

Tissue engineering is one of the latest achievements in the field of molecular and cell biology, which is aimed at designing and growing living, functional tissues or organs outside the human body for subsequent transplantation to a patient in order to replace or stimulate the regeneration of damaged organs or tissues. Thus, the tissues are regenerated, and not simply replaced with synthetic materials, as in the case of using implants made of inert materials, which eliminate only physical and mechanical defects of damaged tissues. The problem of creating an artificial retina in medicine is of crucial importance, since there are pathologies (injuries, tumors, hemorrhages, degenerative process-

es) that cause irreversible changes in the retina, as a result of which a person goes blind.

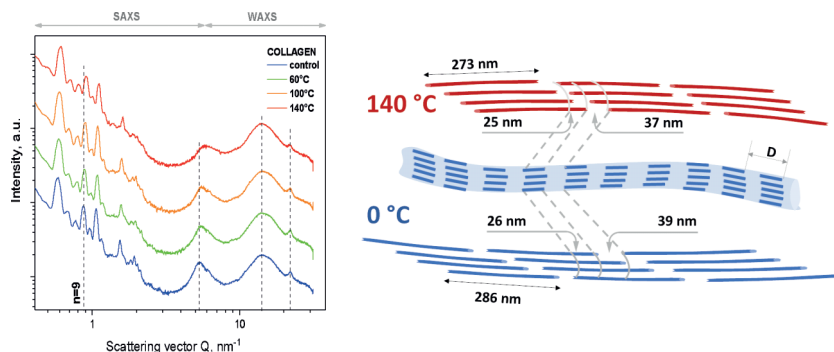
The mammalian corneal stroma has a pronounced tendency to passive hydration. In distilled water, the moisture content of the corneal stroma can reach 96% by weight. Under physiological conditions, however, the moisture content of the cornea is within 75–78%, which is due to the action of the endothelial layer of corneal cells, whose main function is to regulate the flow of fluid into the corneal stroma from the anterior chamber. It is known that the basis of the corneal stroma is type I collagen. Crosslinking of collagen (formation of cross-links between polypeptide chains) reduces

Fig. 1

Scattering curves of stromal corneal grafts prepared at different temperatures (left) and a schematic representation of structural changes in collagen (right).

Рис. 1

Кривые рассеяния стромальных роговичных трансплантатов, приготовленных при различных температурных режимах (слева) и схематическое представление структурных изменений коллагена (справа).



## Перспективные материалы для искусственной роговицы глаза

Тканевая инженерия — одно из последних достижений в области молекулярной и клеточной биологии, целью которой является конструирование и выращивание вне организма человека живых, функциональных тканей или органов для последующей трансплантации пациенту с целью замены или стимуляции регенерации поврежденных органов или тканей. При этом происходит регенерация ткани, а не простое замещение ее синтетическим материалом, как это происходит в случае использования имплантатов из инертных материалов, которые устраняют только физические и механические недостатки поврежденных тканей. Проблема создания искусственной сетчатки в медицине имеет критическую важность, поскольку существуют

патологии (травмы, опухоли, кровоизлияния, дегенеративные процессы), вызывающие необратимые изменения сетчатки, в результате которых человек слепнет.

Строма роговицы млекопитающих имеет выраженную тенденцию к пассивной гидратации. В дистиллированной воде влагосодержание стромы роговицы может достигать 96% по массе. Однако в физиологических условиях влагосодержание роговицы удерживается в пределах 75–78%, что обусловлено действием эндотелиального слоя клеток роговицы, основная функция которого состоит в регулировании поступления жидкости в строму роговицы из влаги передней камеры. Известно, что основу стромы роговицы составляет коллаген I типа. Кросслинкинг

the ability of the latter to hydrate. Dehydrothermal crosslinking (DTC) is the formation of cross-links in biomaterials when they are heated under vacuum. Despite the fact that the DTC method is widely used in tissue engineering, its effect on the properties of the corneal stroma is practically unexplored, and so far no attempt is known to evaluate the prospects of using such materials in keratoplasty.

The possibility of controlling physical, structural and biological properties in the process of dehydrothermal crosslinking of stromal corneal grafts based on the Corneoplast material was studied [1]. Structural studies were carried out using small-angle X-ray scattering on the USAXS/SAXS/WAXS XEUSS 3.0 station (Fig. 1). The obtained results allowed us to draw the following conclusions: 1) short-

ening of fibrils along the axis by 3 nm in the intersection zone, which occurs at 140°C, should be recognized as already critical, leading to a loss of strength; 2) a decrease in the average distance between triple helices in the quaternary structure may be due to the thermal degradation of polysaccharides. All this results in a decrease in elasticity, strength of the graft, an increase in hydrophobicity, a decrease in biocompatibility and water permeability. As a consequence, collagen samples treated at 140°C are unsuitable for use in ophthalmic surgery. In addition, Corneoplast grafts failed the epithelialization test after treatment at 140°C. Corneoplast treated at a temperature of 100°C and below retains biointegration properties (Fig. 2).

Fig. 2. Dynamics of reparative processes in the cornea of rabbits after anterior lamellar keratoplasty with DTC-treated Corneoplast at different temperatures.



Рис. 2. Динамика репаративных процессов в роговицах кроликов после передней послойной кератопластики Корнеопластом, обработанным ДТК, при различных температурах.

коллагена (образование поперечных сшивок между полипептидными цепями) снижает способность последнего к гидратации. Дегидротермический кросслинkinг (ДТК) — это образование поперечных сшивок в биоматериалах при их нагревании под вакуумом. Несмотря на то, что методы ДТК широко распространены в тканевой инженерии, его влияние на свойства стромы роговицы практически не изучены, и к настоящему времени не известно ни одной попытки оценить перспективы использования таких материалов в кератопластике.

Изучена возможность управления физическими, структурными и биологическими свойствами при дегидротермическом сшивании стромальных роговичных трансплантатов на основе материала Корнеопласт [1]. Структурные исследования проводились методом малоуглового рентгеновского рассеяния на станции USAXS/

SAXS/WAXS XEUSS 3.0 (Рис. 1). Полученные результаты позволили сделать следующие выводы: 1) укорочение фибрилл вдоль оси на 3 нм в зоне пересечения, происходящее при 140°C, следует признать уже критическим, приводящим к потере прочности; 2) уменьшение среднего расстояния между тройными спиралями в четвертичной структуре, возможно, связано с термической деградацией полисахаридов. Все это приводит к снижению эластичности, прочности трансплантата, повышению гидрофобности, снижению биосовместимости и водопроницаемости. Как следствие, образцы коллагена, обработанные при 140°C, непригодны для использования в офтальмологической хирургии. Кроме того, графты Корнеопласт не прошли тест на эпителизацию после обработки при 140°C. Корнеопласт, обработанный при температуре 100°C и ниже, сохраняет биоинтеграционные свойства (Рис. 2).

## Micellar solutions of promising surfactants

In FLNP, small-angle neutron scattering is actively used to study the structure and behavior of micelles (stable aggregates) in various solutions of promising surfactants.

In recent years, solutions of the so-called worm-like (giant) surfactant micelles have attracted considerable attention, which is due to the specific rheological properties of these systems. Extended micellar chains can entangle and form spatial networks, imparting high viscoelasticity to aqueous solutions. These viscoelastic surfactants are used in a wide variety of applications ranging from biomedical lubricants to hydraulic fracturing fluids for oil production.

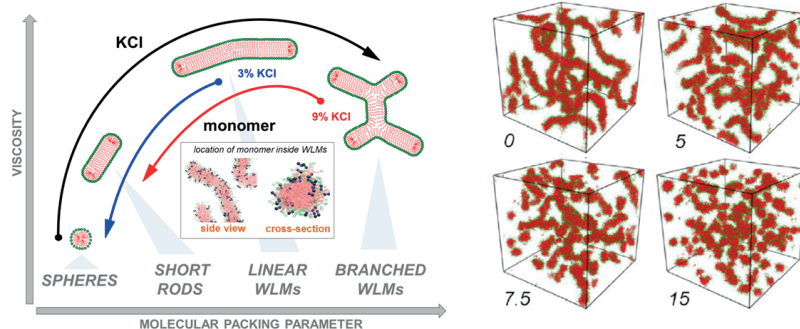
A group of researchers from the Faculty of Physics of MSU in cooperation with FLNP studied the effect of a water-soluble monomer (acrylamide) at different salt content on the structure and rheological properties of micellar solutions of an anionic surfactant (potassium oleate), which show a transition to worm-like micelles (Fig. 1). Measurements of small-angle neutron scattering (SANS) curves at the YuMO instrument in the framework of a complex approach made it possible to trace the nature of changes in the structure of micelles under different conditions. It was found that at low salt levels, when the worm-like micelles are linear, acrylamide causes them to shorten and become spherical micelles as

Fig. 1

Diagram of the state of a surfactant solution with a transition to worm-like micelles, which is induced by the monomer and addition of salt (KCl) obtained by SANS and other methods, as well as results of MD modeling of self-assembly of surfactant molecules for different monomer/surfactant ratios.

Рис. 1

Диаграмма состояния раствора ПАВ с переходом к червеобразным мицеллам, индуцированным мономером и добавлением соли (KCl), полученная из экспериментов МУРН и др. методов, а также результаты МД-моделирования самосборки молекул ПАВ для разных соотношений мономер/ПАВ.



## Мицеллярные растворы перспективных ПАВ

В ЛНФ с помощью малоуглового рассеяния нейтронов активно изучают структуру и поведение мицелл (устойчивых агрегатов) в разнообразных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В последние годы большое внимание привлекают растворы так называемых червеобразных (гигантских) мицелл ПАВ, что обусловлено специфическими реологическими свойствами данных систем. Протяженные мицеллярные цепи могут переплетаться и образовывать пространственные сетки, придавая водным растворам высокую вязкоупругость. Такие вязкоупругие ПАВ широко применяются в самых разнообразных приложениях, начиная от смазочных материалов

медико-биологического назначения и заканчивая жидкостями для гидроразрыва пласта при добыче нефти.

Группа исследователей с физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова совместно с ЛНФ исследовала влияние водорастворимого мономера (акриламида) при разном содержании солей на структуру и реологические свойства мицеллярных растворов анионного ПАВ (олеата калия), обнаруживающих переход к червеобразным мицеллам (Рис. 1). Измерения кривых малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) на установке ЮМО в рамках комплексного подхода позволили отследить характер изменения структуры мицелл в разных условиях. Было обнаруже-

a result of its incorporation into the micellar crown. This leads to a drop in the viscosity of the solution. At a high salt content, which ensures the existence of branched worm-like micelles, the monomer first triggers their transition into long linear chains, which increases viscoelasticity, and then the transition into rods. Thus, the influence of the monomer on the rheological properties differs significantly for linear and branched micelles. Experimental approaches are supported by model calculations, including molecular dynamics (MD) simulations.

Further steps are related to the study of promising binary hydrogels consisting of networks of poly(vinyl alcohol) (PVA) and worm-like micelles of potassium oleate and n-octyltrimethylammonium bromide (Fig. 2). Interpenetrating dynamic networks (polymer network with dynamic cross-links and micellar network) make it possible to obtain hy-

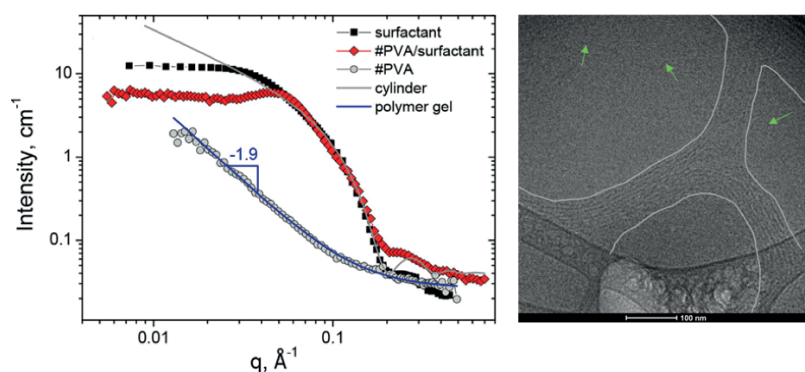
drogels with significantly improved mechanical properties. Using small-angle neutron scattering, in addition to other methods, it was shown that the observed increase (by a factor of 3400!) in viscosity compared to individual components is due to microphase separation — local rise in concentration of the polymer and micelles, providing, on the one hand, the emergence of more polymer-polymer contacts for cross-linking and, on the other hand, the formation of longer worm-like micelles with a large number of entanglements. Binary hydrogels based on networks with different properties allow combining sensitivity to external triggers and the ability to self-heal in a controlled way. The study of the applicability of the double dynamic network concept to a wider class of polymer/surfactant systems continues.

Fig. 2

Analysis using small-angle neutron scattering and cryo-electron microscopy of PVA/potassium oleate/C8TAB hydrogel and its components in water.

Рис. 2

Анализ с использованием малоуглового рассеяния нейтронов и криоэлектронной микроскопии гидрогеля ПВС/олеат калия/C8TAB и его компонентов в воде.



но, что при низком содержании солей, когда червеобразные мицеллы являются линейными, акриламид вызывает их укорочение и превращение в сферические мицеллы в результате его включения в мицеллярную корону. Это приводит к падению вязкости раствора. При высоком содержании соли, обеспечивающем существование разветвленных червеобразных мицелл, мономер сначала запускает их переход в длинные линейные цепи, что увеличивает вязкоупругость, а затем — переход в стержни. Таким образом, влияние мономера на реологические свойства существенно различается для линейных и разветвленных мицелл. Экспериментальные подходы подкрепляются модельными расчетами, в том числе моделированием молекулярной динамики (МД).

Дальнейшие шаги связаны с исследованием перспективных бинарных гидрогелей, состоящих из сеток поливинилового спирта (ПВС) и червеобразных мицелл олеата калия и бромида н-октилтриметиламмония (Рис. 2). Взаимопроникающие динамические сетки (полимерная сетка

с динамическими поперечными шшивками и мицеллярная сетка) позволяют получать гидрогели со значительно улучшенными механическими свойствами. С помощью малоуглового рассеяния нейтронов в дополнение к другим методам показано, что наблюдаемое увеличение (в 3400 раз!) вязкости по сравнению с отдельными компонентами происходит из-за микрофазного расслоения — локального концентрирования полимера и мицелл, обеспечивающего, с одной стороны, появление большего количества контактов «полимер-полимер» для сшивания и, с другой стороны, образование более длинных червеобразных мицелл с большим количеством переплетений. Бинарные гидрогели на основе сеток с разными свойствами позволяют объединять контролируемым образом чувствительность к внешним воздействиям и способность к самовосстановлению. Изучение применимости концепции двойных динамических сеток к более широкому классу систем полимер/ПАВ продолжается.

## Neutrons and X-rays in the development of novel ferrofluids

Ferrofluids — stable colloidal suspensions of ferromagnetic or ferrimagnetic nanoparticles in a liquid — are widely investigated for many technical and biomedical applications, including water treatment, energy harvesting and transfer, vibration control, magnetic electromagnetic wave absorption, energy storage applications, hyperthermia, magnetic drug delivery, biocatalysis, enzyme immobilization, DNA separation and purification, non-invasive magnetic resonance imaging, etc.

In the last decade, extensive research has been going on to develop various approaches to the synthesis of magnetic nanoparticles (MNPs). Various

synthetic methods are used or under development to obtain MNPs of desired size, morphology, stability and biocompatibility, as this determines many of chemical and physical properties associated with nanoparticles. Recently, the production of controlled-shape ferrite nanoparticles has become another requirement for researchers, and it has already been found that the size and shape of MNPs are highly dependent on the type of surfactants and solvents used in different reaction conditions.

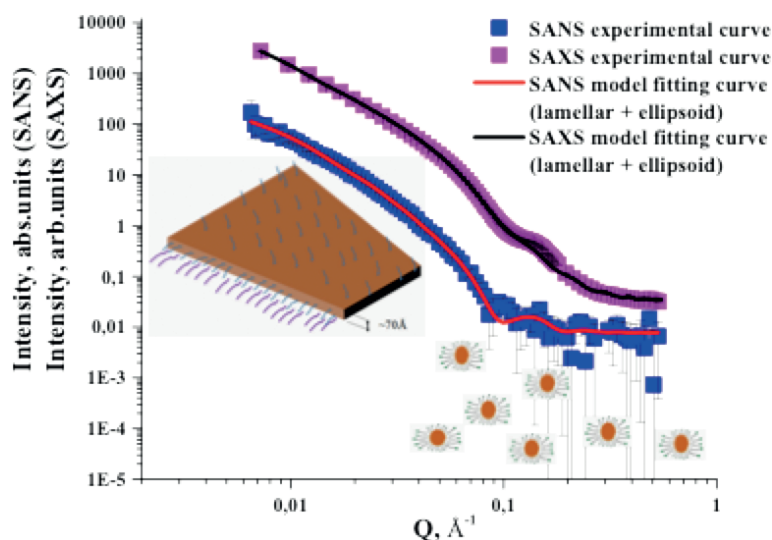
Small-angle scattering comes handy in the studies of the structural properties of ferrofluids. Using small-angle neutron and X-ray scattering in

Fig. 1

SANS and SAXS experimental and fitted curves of water-based ferrofluid with  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  nanoparticles. The inserts represent schematically the shape of detected particles.

Рис. 1

Экспериментальные и аппроксимирующие кривые МУРН и МУРР для феррожидкости на водной основе с наночастицами  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Вставки схематически изображают обнаруженные формы частиц.



## Методы рассеяния в разработке новых феррожидкостей

Феррожидкости широко исследуются для технических и биомедицинских применений, включая очистку воды, сбор и передачу энергии, контроль вибрации, поглощение магнитных электромагнитных волн, приложения для хранения энергии, гипертермию, магнитную доставку лекарств, биокатализ, иммобилизацию ферментов, разделение и очистку ДНК, а также неинвазивную магнитно-резонансную томографию и др.

В последнее десятилетие продолжают обширные исследования в области разработки различных подходов к синтезу магнитных наночастиц (МНЧ). Различные синтетические методы используются и разрабатываются для получения

МНЧ желаемого размера, морфологии, стабильности и биосовместимости. Многие химические и физические свойства, связанные с наночастицами, сильно зависят от размера наночастиц, морфологии, стабильности и биосовместимости. В последнее время производство наночастиц феррита контролируемой формы стало еще одним требованием для исследователей, и уже было установлено, что размер и форма МНЧ контролируют и сильно зависят от типа поверхностно-активного вещества и растворителей, используемых в различных условиях реакции.

Хорошо известна важная роль нейтронов в изучении структурных свойств феррожидкостей. С использованием малоуглового рассеяния ней-



experiments performed on the YuMO instrument at the IBR-2 reactor, RIGAKU (MPhTI) and XEUSS 3.0 stations (FLNP), respectively, XRD on the Empyrean X-ray diffractometer (PANalytical), studies of ferrofluids with anisometric nanoparticles  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  and  $\text{CuFe}_3\text{O}_4$ , which are important for the development of magneto-optical applications, were carried out. Joint investigations using SANS and SAXS, as well as the application of various solvents ( $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$ ), made it possible to obtain new information about the analyzed systems both in terms of the shape and size of nanoparticles, and from the point of view of the distribution of surfactants on their surfaces [1, 2]. This is all very important for chemists to develop various preparation techniques.

Figure 1 shows the experimental and fitted SANS and SAXS curves for a water-based ferrofluid with  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  nanoparticles. The graphic inserts show schematically how the particles of the system look like. Figure 2 presents the resulting distribution of surfactant molecules on the particle surface. It has been established that the system consists of large lamellar and small ellipsoidal nanoparticles, and the surfactant molecules of sodium dodecyl sulfate form a second shell around the ellipsoidal particles, mainly from the flat sides, while the molecules of lauric acid are distributed on the elongated sides of the particles. This is likely the main cause of the good stability of the explored system.

Fig. 2. Schematic representation of the coating of a nanoparticle with surfactant molecules: (a) description of surfactant molecules; (b) uniform distribution as assumed; (c) distribution derived from SANS experiments.

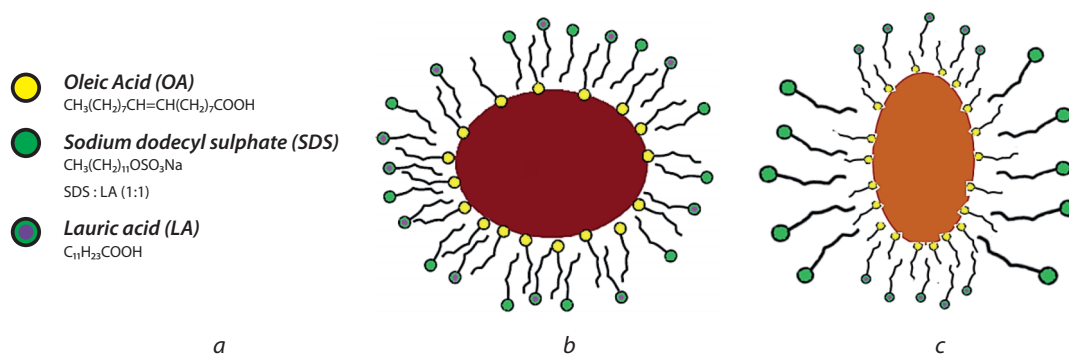


Рис. 2. Схематическое представление покрытия наночастицы с молекулами поверхностно-активного вещества: (a) Описание молекул поверхностно-активного вещества; (b) предполагаемое единое распределение; (c) распределение, полученное из экспериментов МУРН.

тронов и рентгеновских лучей в экспериментах, выполненных на приборе ЮМО реактора ИБР-2, станциях РИГАКУ (МФТИ) и XEUSS 3.0 (ЛНФ) соответственно, рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Empyrean (PANalytical), исследуются феррожидкости с анизометрическими наночастицами  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{CuFe}_3\text{O}_4$ , важные для развития магнитооптических приложений. Совместные исследования МУРН и МУРР, а также использование различных растворителей ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ ) позволили получить новую информацию об анализируемых системах как с точки зрения формы и размера наночастиц, так и распределения поверхностноактивных веществ на их поверхности [1, 2], что очень важно для понимания процессов и разработки методов приготовления химиками.

На рис. 1 приведены экспериментальные и аппроксимирующие кривые МУРН и МУРР для феррожидкости на водной основе с наночастицами  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . На графических вставках схематично показано, как в итоге выглядят частицы системы. На рис. 2 показано полученное распределение молекул ПАВ на поверхности частицы. Установлено, что система состоит из крупных пластинчатых и мелких эллипсоидальных наночастиц, причем молекулы ПАВ додецилсульфата натрия образуют вторую оболочку вокруг эллипсоидальных частиц преимущественно с плоских сторон, а молекулы лауриновой кислоты распределены по вытянутым сторонам частиц, что придает системе хорошую стабильность.

## Ferrofluids at interfaces in external fields

In FLNP, neutron reflectometry is used to study the behavior of ferrofluids at hidden interfaces in external magnetic and electric fields.

Ordered assembling of magnetic nanoparticles at planar interfaces is of current interest for various potential applications in catalysis, optics, and data storage. In this regard, an important step is the study of ferrofluids — suspensions of colloidal magnetic nanoparticles coated with various stabilizing agents (surfactants, polymers), whose properties can be controlled by external magnetic fields. The properties of dielectric ferrofluids can also be influ-

enced by an external electric field. The study of such an effect is relevant for the direct present-day application of ferrofluids as additives to electrolytes of high-voltage transformers for regulating thermal properties, where nanoparticles of magnetic materials interact with electrodes in the presence of a strong electric field, which, in turn, affects the dielectric breakdown voltage.

A group of researchers from the Institute of Experimental Physics of the Slovak Academy of Sciences in Kosice (Slovakia) in cooperation with FLNP studied the adsorption of magnetite nanoparticles

Fig. 1. Formation of an adsorption layer of magnetic nanoparticles at the ferrofluid-crystal interface in an external magnetic field according to neutron reflectometry data.

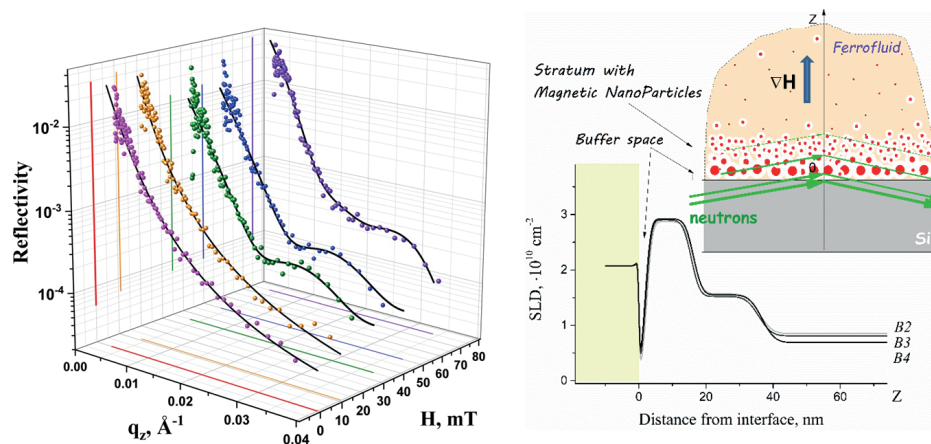


Рис. 1. Образование адсорбционного слоя магнитных наночастиц на границе раздела «феррожидкость-кристалл» во внешнем магнитном поле по данным нейтронной рефлектометрии.

## Феррожидкости на границах раздела во внешних полях

В ЛНФ с помощью нейтронной рефлектометрии активно изучают поведение феррожидкостей на скрытых границах раздела во внешних магнитных и электрических полях.

Упорядоченные массивы магнитных наночастиц на плоских границах раздела актуальны для различных потенциальных приложений в катализе, оптике и хранении данных. В связи с этим активно изучаются феррожидкости – суспензии коллоидных магнитных наночастиц, покрытых различными стабилизирующими агентами (поверхностно-активными веществами, полимерами), свойства которых могут регулироваться внешними магнитными полями. На свойства ди-

электрических феррожидкостей может влиять и внешнее электрическое поле. Изучение данного эффекта актуально для прямого применения феррожидкостей в качестве добавок в электролиты высоковольтных трансформаторов для регуляции термических свойств, где наночастицы из магнитных материалов взаимодействуют с электродами в присутствии сильного электрического поля, что, в свою очередь, влияет на напряжение диэлектрического пробоя.

Группа исследователей из Института экспериментальной физики Словацкой академии наук в Кошице (Словакия) совместно с ЛНФ исследовала адсорбцию наночастиц магнетита, диспер-

that are dispersed into transformer oil and coated with oleic acid for stabilization, on the planar surface of crystalline substrates. The adsorption was induced by applying non-uniform magnetic or electric fields perpendicular to the surface and was analyzed by neutron reflectometry (GRAINS reflectometer). In the case of magnetic fields, adsorption is enhanced due to the Zeeman interaction of magnetic dipoles of particles with an external magnetic field. In the case of electric fields, nanoparticles are first polarized due to the presence of a dielectric carrier, and, as a result, an interaction arises between the electric dipole moments of particles with an external electric field, similar to the effect of a

magnetic field. At a sufficiently high field gradient, the formation of several adsorption layers with different filling densities of nanoparticles is observed. Relaxation measurements after turning off the field show that the local field generated by strongly interacting dipoles in concentrated adsorption layers is an important feature that also determines the enhanced adsorption of nanoparticles.

The discovered sensitivity of ferrofluids based on dielectric carriers not only to magnetic but also to electric fields expands the possibilities of controlling the behavior of such systems under the combined action of magnetic and electric fields.

Fig. 2. Evolution of the near-boundary region at the contact between a dielectric ferrofluid and a planar metal heterostructure on a crystalline (Si) substrate in an electric field.

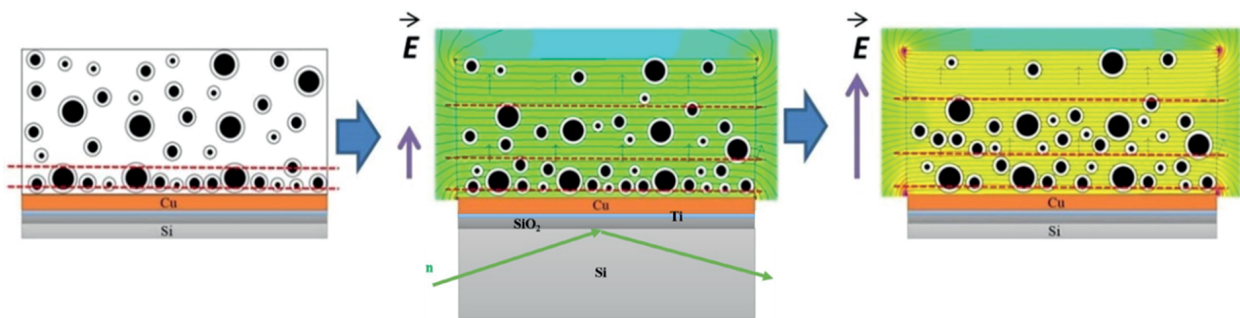


Рис. 2. Эволюция приграничной области контакта диэлектрической феррожидкости с планарной металлической гетероструктурой на кристаллической (Si) подложке

гированных в трансформаторное масло и для стабилизации покрытых олеиновой кислотой, на планарной поверхности кристаллических подложек. Адсорбция индуцировалась применением неоднородного магнитного или электрического поля перпендикулярно поверхности и регистрировалась методом нейтронной рефлектометрии (рефлектометр ГРЭИНС). В случае магнитного поля усиление адсорбции происходит за счет зеемановского взаимодействия магнитных диполей частиц с внешним магнитным полем. В случае электрического поля сначала происходит поляризация наночастиц из-за наличия диэлектрической среды и, как результат, появляется взаимодействие между дипольными электрическими моментами частиц с внешним электрическим полем аналогично эффекту маг-

нитного поля. При достаточно большом градиенте полей наблюдается формирование нескольких адсорбционных слоев с разной плотностью заполнения наночастицами. Релаксационные измерения после выключения поля показывают, что локальное поле, создаваемое сильно взаимодействующими диполями в концентрированных адсорбционных слоях, является важной особенностью, которая также определяет усиленную адсорбцию наночастиц.

Обнаруженная чувствительность феррожидкостей на основе диэлектрических носителей не только к магнитному, но и к электрическому полю расширяет возможности управления поведением таких систем при комбинированном воздействии на них магнитных и электрических полей.

## High-strength 'airy' polymer aerogels

Aerogels — unique materials with a record low density and large surface area — ranked among the top ten emerging technologies in chemistry and materials science, selected by the International Union of Pure and Applied Chemistry in 2022 [https://iupac.org/iupac-2022-top-ten/]. Despite the diverse nature of aerogels, they are all characterized by an extraordinary light weight and, at the same time, high mechanical strength (Fig. 1).

The first polymer aerogels, synthesized more than 30 years ago, were highly porous phenol-aldehyde resins, in particular, resorcinol-formaldehyde resins. Phenol-aldehyde resins are familiar to anyone who has stood on the steps of a subway esca-

lator or held an electric plug in one's hands. Phenol-aldehyde resins exhibit high strength, corrosion resistance, and excellent electrical insulation properties. Highly porous phenol-aldehyde resins are not only durable sound and heat insulating materials, but also promising sorbents, inexpensive carriers for catalysts, and elements of gas sensors. The most important feature of phenol-aldehyde aerogels is the possibility of their transformation into highly porous carbon materials for using in high-capacity electric batteries.

The properties of phenol-aldehyde aerogels are determined by their structure (pore size and diameter, density, etc.), which, in turn, depends on the

Fig. 1

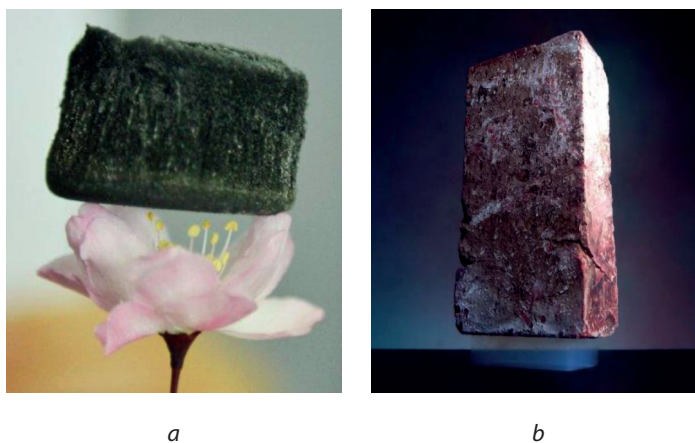
a) Graphene aerogel. Source: <https://dailytechinfo.org/news/4656-grafenovyy-aerogel-stanovitsya-samym-legkim-materialom-na-segodnyashniy-den.html>

b) A 2.5 kg brick standing on an aerogel based on graphene and carbon nanotubes with a mass of 2 g. Source: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Аэрогель>

Рис. 1

а) Графеновый аэрогель. Источник: <https://dailytechinfo.org/news/4656-grafenovyy-aerogel-stanovitsya-samym-legkim-materialom-na-segodnyashniy-den.html>

б) Кирпич массой 2,5 кг на аэрогеле на основе графена и углеродных нанотрубок массой 2 г. Источник: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Аэрогель>



## Прочные «воздушные» полимерные аэрогели

Аэрогели — уникальные материалы с рекордно низкой плотностью и большой площадью поверхности — вошли в 2022 году в топ 10 технологий в химии и материаловедении, анонсированных Международным союзом теоретической и прикладной химии [https://iupac.org/iupac-2022-top-ten/]. Несмотря на разнообразную природу аэрогелей, все они отличаются необычайной легкостью и вместе с тем высокой механической прочностью (Рис. 1).

Первыми полимерными аэрогелями, полученными более 30 лет назад, были высокопористые фенол-альдегидные, в частности, резорцинформальдегидные смолы. С фенол-альдегидными смолами встречался каждый, кто стоял на ступенях эскалатора в метро или держал в руке электрическую вилку. Фенол-альдегидные смолы

обладают высокой прочностью, коррозионной стойкостью, прекрасными электроизоляционными свойствами. Высокопористые фенол-альдегидные смолы являются не только прочными звуко- и теплоизоляционными материалами, но и перспективными сорбентами, недорогими носителями для катализаторов, элементами газовых сенсоров. Важнейшей особенностью фенол-альдегидных аэрогелей является возможность их превращения в высокопористые углеродные материалы для использования в составе высокоемких электрических аккумуляторов.

Очевидно, что свойства фенол-альдегидных аэрогелей определяются их структурой (размером и диаметром пор, плотностью и т.д.), которая, в свою очередь, зависит от условий получения гелей, скорости полимеризации органи-

conditions of their synthesis, the rate of polymerization of organic molecules, and the crosslinking of polymer chains. Usually resorcinol-formaldehyde gels are produced by polycondensation of resorcinol and formaldehyde in the presence of catalysts — acids or bases — and water or acetonitrile is used as a solvent. However, the role of the solvent in the synthesis of resorcinol-formaldehyde gels and aerogels is practically unexplored.

Aerogels based on resorcinol-formaldehyde resins with controlled porosity and high mechanical strength were studied using small-angle neutron scattering on the YuMO spectrometer of the IBR-2 reactor [1]. The effect of organic solvents acetonitrile and dimethyl sulfoxide on the porosity of the material was revealed (Fig. 2). In particular, it was

found that a specified porosity of polymer aerogels can be produced using various solvents, as well as varying their concentration at the stage of synthesis of resorcinol-formaldehyde gels. The results showed that the new aerogels are promising for the creation of highly efficient sound and heat insulating materials and sorbents.

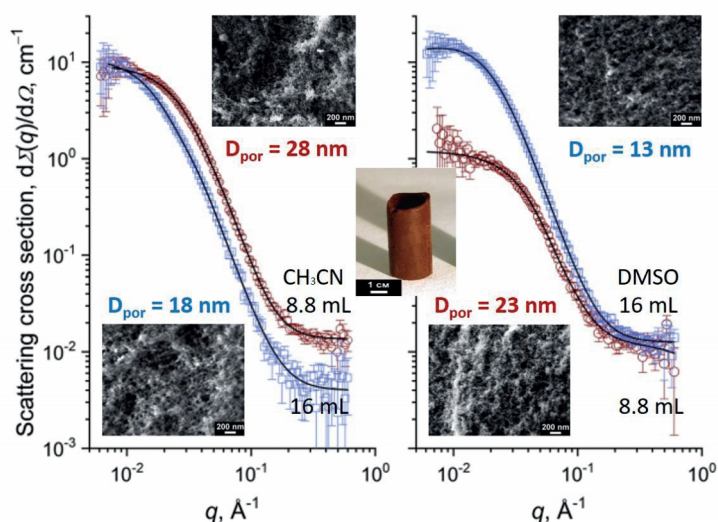
The study was carried out by a team of Russian scientists from the Institute of Physiologically Active Compounds of RAS, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, A. A. Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Petersburg Nuclear Physics Institute of NRC “Kurchatov Institute” and Joint Institute for Nuclear Research with the financial support of the RSF research grant №19-73-20125.

Fig. 2

Pore sizes of resorcinol-formaldehyde aerogels at various concentrations of solvents: acetonitrile (left) and dimethyl sulfoxide (right) obtained from SANS data.

Рис. 2

Размеры пор резорцин-формальдегидных аэрогелей при различных концентрациях растворителей: ацетонитрила (слева) и диметилсульфоксида (справа), полученные по данным малоуглового нейтронного рассеяния.



ческих молекул и сшивки полимерных цепей. Обычно резорцин-формальдегидные гели получают поликонденсацией резорцина и формальдегида в присутствии катализаторов – кислот или оснований, а в качестве растворителя используют воду или ацетонитрил. Однако роль растворителя в синтезе резорцин-формальдегидных гелей и аэрогелей до сих пор практически не изучена.

Методом малоуглового нейтронного рассеяния на спектрометре ЮМО реактора ИБР-2 исследованы аэрогели на основе резорцин-формальдегидных смол с контролируемой пористостью и высокой механической прочностью [1]. Выявлено влияние роли органических растворителей ацетонитрила и диметилсульфоксида на пористость материала (Рис. 2). В частности, установлено, что получение заданной пористо-

сти полимерных аэрогелей возможно при использовании различных растворителей, а также при вариации их концентраций на этапе синтеза резорцин-формальдегидных гелей. Полученные результаты показали, что новые аэрогели перспективны для создания высокоэффективных звуко- и теплоизоляционных материалов и сорбентов.

Работа выполнена коллективом российских ученых из Института физиологически активных веществ РАН, Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Петербургского института ядерной физики и Объединенного института ядерных исследований при поддержке гранта РФФИ № 19-73-20125.

## Magnetic textiles for biocatalysis

In FLNP, small-angle neutron scattering is used to study the structure of magnetic cotton fabrics obtained by a new environmentally friendly technique.

In recent years, great interest has been shown in magnetic nanoparticles due to their potential applications in biotechnology and medicine. In particular, by incorporating such nanoparticles into different substances, including the use of external magnetic fields, materials with desired properties are obtained. The recently discovered biocatalytic activity of iron oxide nanoparticles has led to a new round of research into their possible applications as

artificial enzymes or nanozymes. Such nanoparticles mimic the behavior of enzymes (special proteins that speed up biochemical reactions by several orders of magnitude) and can replace them in various applications. Due to the so-called peroxidase activity, iron oxide nanoparticles can be used, for example, in the creation of cheap chemical biosensors for immunoanalysis, which requires their incorporation into various artificial and cotton fabrics. For this purpose, deposition is used on products made of various textiles that are in contact with liquid suspensions of magnetic nanoparticles (ferrofluids), controlling the process using an external

Fig. 1. Structural characterization of cotton textiles embedded with iron oxide nanoparticles: SEM/SANS data and structural models of magnetic textiles synthesized by various methods.

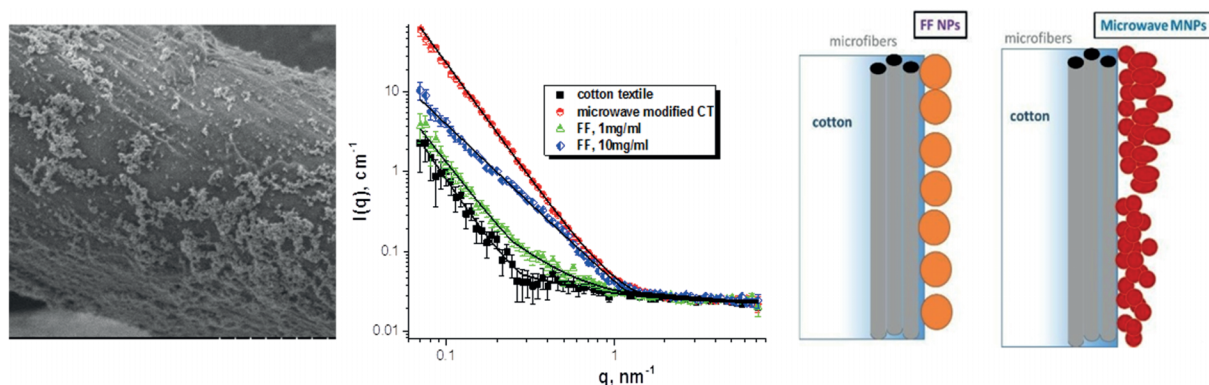


Рис. 1. Структурная характеристика хлопчатобумажного текстиля с внедренными в него наночастицами оксидов железа: данные SEM/SANS и структурные модели магнитного текстиля, синтезированного разными способами.

## Магнитный текстиль для биокатализа

В ЛНФ с помощью малоуглового нейтронного рассеяния изучают структуру магнитных хлопчатобумажных тканей, полученных новым экологичным способом.

В последние годы большой интерес проявляется к магнитным наночастицам в связи с их потенциальными применениями в биотехнологиях и медицине. В частности, внедряя такие наночастицы в различные вещества, в том числе с использованием внешних магнитных полей, получают материалы с нужными свойствами. Недавно обнаруженная биокаталическая активность наночастиц оксидов железа привела к новому витку их исследования для возможного применения в качестве искусственных ферментов или нанозимов. Такие наночастицы имити-

руют поведение ферментов (специальных белков, ускоряющих протекание биохимических реакций на несколько порядков) и могут заменить их в различных приложениях. Благодаря так называемой пероксидазной активности наночастицы оксида железа можно использовать, к примеру, при создании дешевых химических биосенсоров для иммуноанализа, что требует их внедрения в различные искусственные и хлопчатобумажные ткани. Для этой цели используется осаждение на изделия из различного текстиля, находящихся в контакте с жидкими суспензиями магнитных наночастиц (феррожидкостями), управляя процессом с помощью внешнего магнитного поля и регулируя необходимую концентрацию и морфологию осажденного ма-

magnetic field and adjusting the required concentration and morphology of the deposited material. The production of magnetic nanocomposites implies their careful study, since any structural changes in nanoparticles affect the properties of new materials. As a result, the selection and optimization of the procedure for the synthesis of the most effective materials is carried out, taking into account the environmental friendliness of the synthesis.

A team of researchers from the Biology Center in Ceske Budejovice (Czech Republic) and FLNP performed a complex analysis of a new type of magnetic textiles, which included small-angle neutron scattering experiments with the YuMO spectrometer of the IBR-2 reactor (Fig. 1). Special capabilities

of neutrons for contrasting various components of complex multicomponent materials were used. The obtained structural data explained the observed magnetic properties of textiles, as well as changes in their catalytic (peroxidase) activity, depending on the method of deposition of magnetic nanoparticles. Peroxidase activity was determined by using textiles for decolorization of a standard solution of crystal violet with the substrate (N-sulfate salt) in the presence of hydrogen peroxide (Fig. 2).

The ease of incorporating iron oxide nanoparticles into textiles and the low cost of the materials used open up wide opportunities for their application, for example, as magnetic filters, as well as for decolorization and decomposition of organic dyes and pollutants.

Fig. 2. Cotton textile modified with magnetic iron oxide nanoparticles. Demonstration of the peroxidase-like activity of magnetic textiles in the presence of hydrogen peroxide using N,N-diethyl-p-phenylenediamine as a substrate.

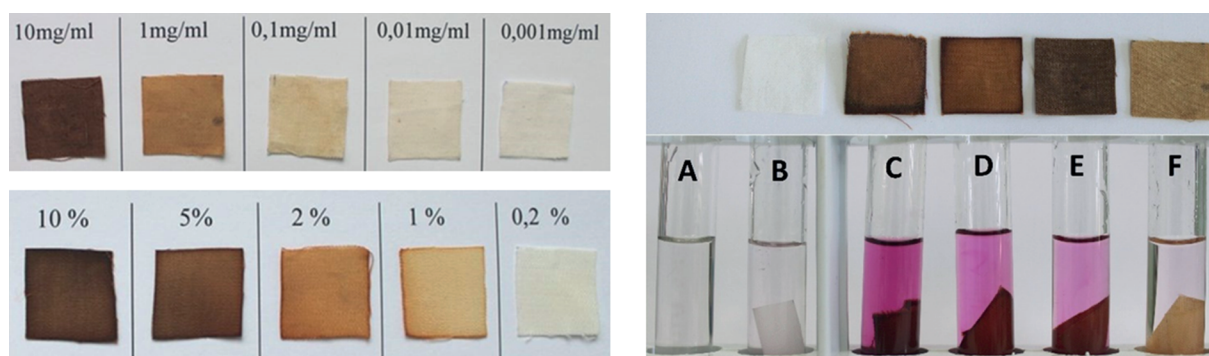


Рис. 2. Хлопчатобумажный текстиль, модифицированный наночастицами магнитных оксидов железа различными способами. Демонстрация пероксидазоподобной активности магнитного текстиля в присутствии перекиси водорода с использованием в качестве субстрата N,N-диэтил-п-фенилендиамина.

териала. Производство магнитных нанокomпозитов подразумевает их тщательное исследование, так как любые структурные изменения наночастиц влияют на свойства новых материалов. Как результат, осуществляется выбор и оптимизация процедуры синтеза наиболее эффективных материалов, в том числе с учетом экологичности синтеза.

Группа исследователей из Биологического центра в Ческе-Будеёвице и ЛНФ проводила комплексный анализ нового типа магнитного текстиля, в том числе эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов на спектрометре ЮМО реактора ИБР-2 (Рис. 1). Использовались специальные возможности нейтронов по контрастированию различных компонент сложных многокомпонентных материалов. Полученные струк-

турные данные объяснили наблюдаемые магнитные свойства тканей, а также изменения их каталитической (пероксидазной) активности в зависимости от способа осаждения магнитных наночастиц. Пероксидазную активность определяли по обесцвечиванию тканями стандартного раствора кристаллического фиолетового с субстратом (N-сульфатная соль) в присутствии перекиси водорода (Рис. 2).

Простота внедрения наночастиц оксидов железа в ткань и невысокая стоимость используемых материалов открывают широкие возможности для их применения, например, в качестве магнитных фильтров, а также для обесцвечивания и разложения органических красителей и загрязнителей.

## Functional transition for homogeneous electronic technologies

For the first time, a rectifying contact in the form of chemically homogeneous hydrated nanoparticles of the YSZ-system ( $ZrO_2-x\%molY_2O_3$ , where  $x = 0, 3, 4, 8$ ) has been practically implemented and investigated (Fig. 1.) [1]. It is based on the dimensional effects of the zone structure distortion by the surface of low-dimensional objects. Compacts (prepared at high hydrostatic pressure of 300 MPa) of monodisperse nanopowders with nanoparticle sizes of 7.5 nm, 9 nm and 14 nm were used in combinations of 7.5 nm – 9 nm, 7.5 nm – 14 nm as contacting objects. The hydrate shell of nanoparticles was used to ensure the electrical continuity of the medium in the space between the particles.

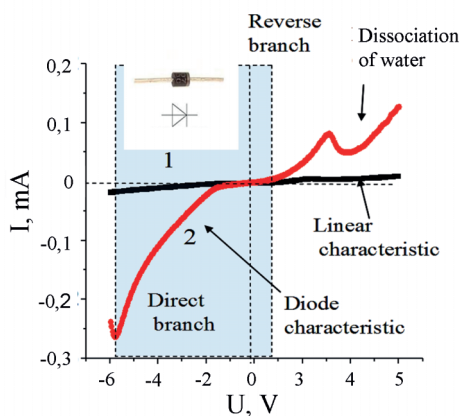
A general pattern has been established for the studied YSZ-systems, consisting in the extreme nature of changes in the limit electrical parameters of contacts depending on the dispersion of particle sizes and the concentration of impurities in the material of contacting nanoparticles. It was shown that an increase in the dispersion of particle sizes over more than 1.5 nm leads to a proportional increase in the value of the limiting reverse voltage ( $V_{rev}$ ), and a decrease in the value of the limiting forward current ( $I_{for}$ ). The achieved values of the limit parameters are 2.99 V for  $V_{rev}$  (at  $I_{for} = 0.83$  mA) and 0.276 mA (at  $V_{rev} = 2.62$  V).

Fig. 1

Volt-ampere characteristics of the contact of nanoparticles with identical (7.5 nm, curve 1) and different (7.5 nm and 9 nm, curve 2) nanoparticle diameters.

Рис. 1

Вольт-амперные характеристики контакта наночастиц с одинаковыми (7,5 нм, кривая 1) и разными (7,5 нм и 9 нм, кривая 2) диаметрами наночастиц.



## Функциональный переход для технологий гомогенной электроники

Впервые практически реализован и исследован выпрямляющий контакт в виде химически однородных гидратированных наночастиц YSZ-системы ( $ZrO_2-x\%molY_2O_3$ , где  $x = 0, 3, 4, 8$ ), в основе которого лежат размерные эффекты искажения структуры энергетических зон твердых тел поверхностью (рис. 1) [1]. В качестве контактирующих объектов были использованы компакты (высокое гидростатическое давление, 300 МПа) из монодисперсных нанопорошков с размерами наночастиц 7,5 нм, 9 нм и 14 нм в сочетании 7,5 нм – 9 нм, 7,5 нм – 14 нм. Гидратная оболочка наночастиц использовалась для обеспечения электрической непрерывности среды в пространстве между частицами.

Для исследуемых YSZ-систем установлена общая закономерность, заключающаяся в экстремальном характере изменения предельных электрических свойств контактов в зависимости от дисперсии размеров частиц и концентрации примеси в материале контактирующих наночастиц. Показано, что увеличение дисперсии размеров частиц свыше 1,5 нм приводит к пропорциональному увеличению значения предельного обратного напряжения ( $V_{rev}$ ), но уменьшению значения предельного тока ( $I_{for}$ ). Достигнутые значения предельных параметров составляют 2,99 В для  $V_{rev}$  (при  $I_{for} = 0,83$  мА) и 0,276 мА (при  $V_{rev}=2,62$  В).



Within the framework of the Tamm theory of surface states and the generalized Seitz-Madelung model, the electronic structure of the near-surface states of nanoscale ion crystals was modeled with regard to ionic crystals, taking into account the Coulomb range and dispersion of electronic properties depending on the curvature of their surface (Fig. 2) [2]. The earlier predicted possibility of realizing the band gap variance of the electronic structure in chemically homogeneous ionic crystals was shown. The possibility of using the obtained structure to convert the moisture adsorption energy into an electrical form was also demonstrated.

The use of new physical principles to obtain a rectifying contact on the specified model object

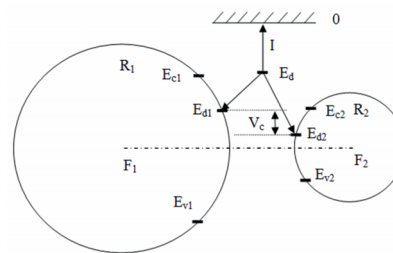
opens up prospects for solving the problem of diffusion instability of chemically inhomogeneous heterostructures, which significantly limits the applicability of classical semiconductor devices under conditions of high temperatures and ionizing radiation. The prospects for creating homogeneous electronic devices that are capable of operating under harsh physical conditions and possess optical transparency, mechanical strength, biocompatibility (in the case of using YSZ systems), as well as the ability to scale into a submicroscopic size range, were shown. Homogeneous electronic devices are of significant interest for critical technologies.

Fig. 2

Schematic interpretation of the rectifying contact effect, where  $m$  and  $e$  are the mass and charge of the electron,  $\xi$  is the dielectric constant [2].

Рис. 2

Схематическая интерпретация эффекта выпрямляющего контакта, где  $m$  и  $e$  — масса и заряд электрона,  $\xi$  — диэлектрическая проницаемость [2].



$$V_c = -1/2(E_{d1} - E_{d2}) \neq 0$$

$$E_d = \frac{1}{2} E_g \left[ 1 - 2me^4 / E_g \xi^2 \hbar^2 \right]^{1/2}$$

В рамках теории поверхностных состояний Тамма и обобщенной модели Зейтца-Маделунга применительно к ионным кристаллам проведено моделирование электронной структуры приповерхностных состояний наноразмерных ионных кристаллов с учетом кулоновского дальнего действия и дисперсии электронных свойств в зависимости от кривизны их поверхности (рис. 2) [2]. Показана возможность реализации вариозности электронной структуры в химически однородных ионных кристаллах, предсказанная ранее. Показана возможность применения полученной структуры для преобразования энергии адсорбции влаги в электрический вид.

Использование новых физических принципов для получения выпрямляющего контакта на

указанном модельном объекте открывает перспективы решения проблемы диффузионной неустойчивости химически неоднородных гетероструктур, существенно ограничивающей применимость классических полупроводниковых приборов в условиях повышенных температур и ионизирующих излучений. Показаны перспективы создания приборов гомогенной электроники, представляющих интерес для критических технологий, которые способны работать в жестких физических условиях, а также обладают оптической прозрачностью, механической прочностью, биосовместимостью (в случае использования YSZ-систем), возможностью масштабирования в субмикроскопический размерный диапазон.

## Liquid dispersions as a way to store and modify nanodiamonds

Neutron scattering is used in the development of stable liquid dispersions of nanodiamonds for various nanotechnologies.

Detonation nanodiamonds (DNDs) are diamond crystallites with a characteristic size of less than 10 nm. They are produced in special reactors by detonating organic explosives with a carbon-oxygen imbalance towards carbon. Today, of particular interest is the combination of a high specific surface area of DNDs with their biocompatibility, an important factor in the creation of nanocomposite materials for medical applications, which use spe-

cial spectral properties of these nanoparticles and their chemical derivatives. One of the main areas of physicochemical studies of DNDs is the synthesis of their liquid dispersions in various solvents as a basis for storage and subsequent chemical modifications of nanoparticles. The presence of stable liquid dispersions of DNDs in a wide range of concentrations (up to 10 wt %) makes it possible to use effectively the method of small-angle neutron scattering (SANS) in structural studies using a contrast variation based on hydrogen-deuterium isotopic substitution in solvents. At FLNP, corresponding ex-

Fig. 1. SANS from liquid dispersions of detonation nanodiamonds reveals fractal clusters of nanoparticles and adsorption of clusters on sheets of graphene oxide in mixed solutions.

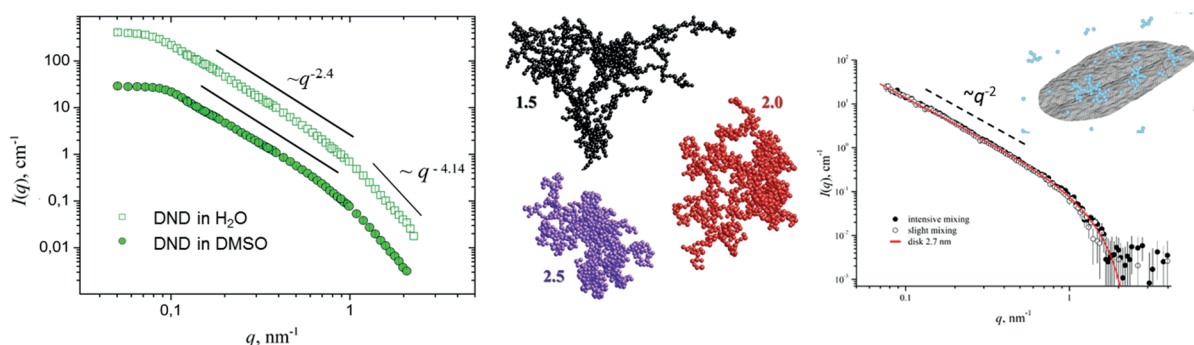


Рис. 1. МУРН на жидких дисперсиях детонационных наноалмазов обнаруживает фрактальные кластеры наночастиц и адсорбцию кластеров на листах оксида графена в смешанных растворах.

## Жидкие дисперсии как способ хранения и модификации наноалмазов

Рассеяние нейтронов используется в разработке стабильных жидких дисперсий наноалмазов для различных нанотехнологий.

Детонационные наноалмазы (ДНА) представляют собой кристаллиты алмаза с характерным размером менее 10 нм. Они производятся в специальных реакторах посредством подрыва органических взрывчатых веществ с углерод-кислородным дисбалансом в сторону углерода. Сегодня особый интерес представляет сочетание высокой удельной поверхности ДНА с их биосовместимостью – важный фактор при соз-

дании нанокомпозиционных материалов для медицинских приложений, использующих особые спектральные свойства данных наночастиц и их химических производных. Одним из главных направлений физико-химических исследований ДНА является синтез их жидких дисперсий в различных растворителях как основы для хранения и последующих химических модификаций наночастиц. Наличие устойчивых жидких дисперсий ДНА в широком диапазоне концентраций (до 10 вес. %) позволяет крайне эффективно применять в структурных исследованиях метод малоугло-

periments are actively carried out using the YuMO facility of the IBR-2 reactor. Diamond has a significantly higher scattering length density for neutrons than for X-rays, which, in comparison with the latter, makes neutron experiments more informative. The main emphasis of today's research is on studying the formation of clusters (a characteristic level up to 100 nm and higher) during the synthesis and dispersion of DND particles into liquid carriers, as well as the cluster-cluster interaction and interaction with other additional components in liquid dispersions. Thus, on the basis of measurements of the scattering structure-factor, model potentials for the

cluster-cluster interaction in solution are proposed. In cooperation with the Ioffe Institute (St. Petersburg) the adsorption of DND clusters on graphene sheets in mixed aqueous solutions of nanodiamonds and graphene oxide (sheet diameter > 1  $\mu\text{m}$ ) was revealed. The structural aspects of the transition of nanodiamond dispersions into gels in concentrated solutions were studied in detail as well.

All structural information obtained in the course of neutron experiments is actively used in the development of methods for controlled cluster formation in liquid dispersions of nanodiamonds during their long-term storage.

Fig. 2. Interaction of clusters in aqueous dispersions of detonation nanodiamonds: scattering structure-factor for clusters; network of clusters in concentrated solutions; growth of viscosity upon sol-gel transition.

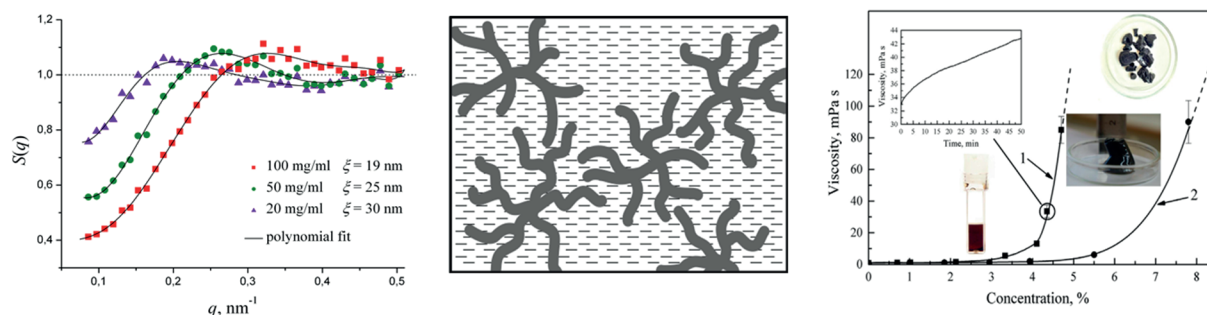


Рис. 2. Взаимодействие кластеров в водных дисперсиях детонационных наноалмазов: структурный фактор рассеяния для кластеров; сеть кластеров в концентрированных растворах; рост вязкости при золь-гель переходе.

вого рассеяния нейтронов (МУРН) с использованием вариации контраста на основе изотопного замещения водород-дейтерий в растворителях. В ЛНФ соответствующие эксперименты активно проводятся на установке ЮМО реактора ИБР-2. Алмаз обладает существенно большей плотностью длины рассеяния в отношении нейтронов, чем рентгеновских лучей, что, в сравнении с последними, обуславливает большую информативность нейтронных экспериментов. Основной акцент сегодняшних исследований делается на изучение образования кластеров (характерный уровень до 100 нм и выше) при синтезе и диспергировании частиц ДНА в жидкие носители, а также их взаимодействия друг с другом и другими добавочными компонентами в жидких

дисперсиях. Так, на основании измерений структурного фактора рассеяния предложены модельные потенциалы взаимодействия кластеров в растворе. В сотрудничестве с Физико-техническим институтом им. А.Ф.Иоффе (Санкт-Петербург) выявлена адсорбция кластеров на графеновые листы в смешанных водных растворах наноалмазов и оксида графена (диаметр листа > 1  $\mu\text{m}$ ), а также подробно исследованы структурные аспекты перехода наноалмазных дисперсий в гели при их концентрировании.

Вся структурная информация, полученная в ходе нейтронных экспериментов, активно используется в разработке способов контролируемого кластерообразования в жидких дисперсиях наноалмазов при их длительном хранении.

## Nanodiamonds open up new prospects in slow neutron optics

Nanodiamonds have been studied for more than 60 years as a promising material for a wide range of applications: fine abrasives, modifiers of polymers and other materials, agents for targeted drug delivery, etc. Detonation nanodiamond (DND) powders have also proved to be extremely useful for increasing the fluxes of cold and very cold neutrons (CN and VCN) on the beamlines of neutron sources. Most research facilities use thermal neutrons or CN, while scientists are interested in using the entire spectrum of CN and VCN with wavelengths in the range of 0.5–20 nm. Until recently,

there were no effective VCN reflectors, which is why the number of neutrons in the beam is small. At FLNP, scientists are developing unique CN and VCN reflectors based on nanodiamonds that have no analogues in the world [1]. These studies allow us to look at nanodiamonds from a new perspective.

The principle of CN and VCN reflectors is based on the multiple scattering of neutrons inside a medium consisting of individual particles. The most efficient neutron reflection is achieved when the particle sizes are comparable to the neutron wavelength. We found that detonation nanodiamonds

Fig. 1. SEM and TEM images of DND agglomeration at different scale levels, and the distribution of DND diameters. The black solid line corresponds to the lognormal distribution.

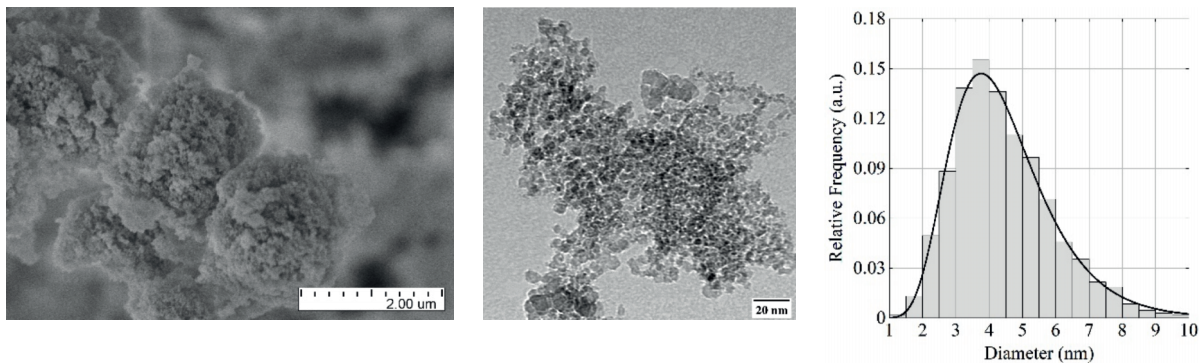


Рис. 1. Изображения агломерации ДНА на различных уровнях масштаба, полученные с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Соответствующее распределение диаметров ДНА. Черная сплошная линия соответствует логнормальному распределению.

## Наноалмазы открывают перспективы в оптике медленных нейтронов

Наноалмазы исследуются более 60 лет как перспективный материал для широкого спектра применений: тонкие абразивы, модификаторы полимеров и других материалов, агенты для адресной доставки лекарств и др. Оказывается, что порошки детонационных наноалмазов (ДНА) могут быть также чрезвычайно полезны для увеличения потоков холодных и очень холодных нейтронов (ХН и ОХН) на выведенных пучках нейтронных источников. Большинство исследовательских установок используют тепловые нейтроны и ХН, когда ученые заинтересованы в том, чтобы использовать весь спектр ХН и ОХН с длинами волн 0,5–20 нм. До недавних пор не существовало эффективных отражателей ОХН из-за

того количество нейтронов в пучках мало. Ученые ЛНФ разрабатывают уникальные отражатели ХН и ОХН, на основе наноалмазов, не имеющие аналогов в мире [1]. Эти исследования позволяют посмотреть на наноалмазы с новой стороны.

Работа отражателя ХН и ОХН основана на многократном рассеянии нейтронов внутри среды, состоящей из отдельных частиц. Наиболее эффективное отражение нейтронов достигается, когда размеры частиц сопоставимы с длиной волны нейтронов. Мы обнаружили, что рекордным коэффициентом отражения ОХН обладают наноалмазы детонационного синтеза (ДНА). Алмаз имеет максимальную объемную

have a record VCN reflection coefficient. Diamond has the highest bulk density compared to other forms of carbon. At the same time, the absorption of neutrons by carbon atoms is low, and the scattering intensity is high. The average DND size is  $\sim 5$  nm (Fig. 1). It is optimal for diffuse reflection of VCN at any angles of incidence on the reflector (Fig. 2) and close to the optimum for CN reflection at small grazing angles of incidence.

DNDs are almost ideal for the reflector material, but there are a number of problems, the solution of which will improve the properties of the reflector. Real DND powders contain nanoparticles and clusters of different sizes (Fig. 1), which affects their reflection properties, as was shown in small-angle neutron scattering studies [2]. In addition,

DND powders contain a large amount of impurities. Unlike carbon, these impurities capture neutrons more readily and are activated in intense radiation fields, which has a negative impact on the properties of the reflector. Using neutron activation analysis (NAA) methods, we conducted an elemental analysis of DND powders and studied the effectiveness of powder purification technologies [3].

DND powders with optimized properties have recently been used as a reflector material in the construction of the prototype of the VCN source [4]. We have demonstrated that due to the reflector, the intensity of VCN delivered from the source to the instrument can be increased by a factor of  $\sim 10$  (Fig. 2). This is equivalent to a multiple increase in the power of a research nuclear reactor.

Fig. 2. Left: optimal DND diameters and the corresponding probability of VCN reflection (albedo) from a semi-infinite monodisperse DND layer as a function of VCN wavelength. Right: radial dependence of the specific probability of VCN detection with (left axis and dots) and without (right axis and solid line) a DND reflector.

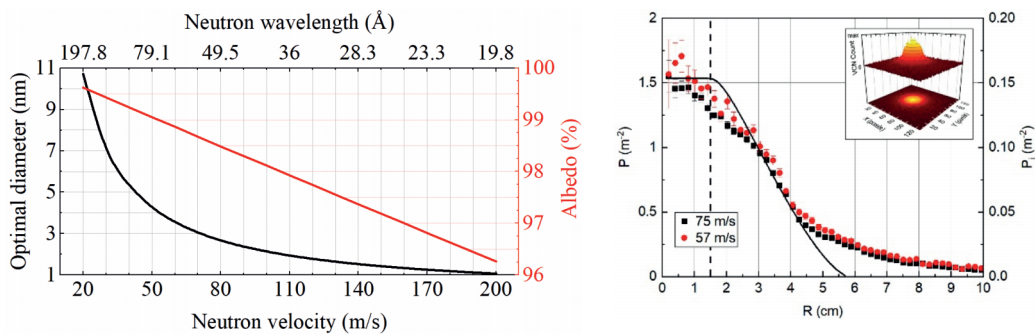


Рис. 2. Слева: оптимальные диаметры ДНА и соответствующая вероятность отражения ОХН (альbedo) от полубесконечного монодисперсного слоя ДНА в зависимости от скорости/длины волны ОХН. Справа: радиальная зависимость удельной вероятности обнаружения ОХН с (левая ось и точки) и без (правая ось и сплошная линия) отражателя из ДНА.

плотность по сравнению с другими формами углерода. При этом поглощение нейтронов атомами углерода мало, а интенсивность рассеяния высокая. Средние размеры ДНА  $\sim 5$  нм (рис. 1), что оптимально для диффузного отражения ОХН при любых углах падения на отражатель (рис. 2) и близко к оптимуму для отражения ХН при малых скользких углах.

ДНА почти идеально подходят на роль материала отражателя, но есть ряд проблем, решение которых позволит его улучшить. Реальные порошки ДНА содержат наночастицы и кластеры разных размеров (рис.1), что влияет на их отражательную способность, как было показано исследованиями малоуглового рассеяния [2]. Кроме этого, в порошках ДНА содержится большое количество примесей. В отличие от углерода, эти

примеси активнее захватывают нейтроны и активируются в интенсивных радиационных полях, что негативно влияет на свойства отражателя. С помощью методов нейтронного активационного анализа (НАА) мы провели элементный анализ порошков ДНА и изучили эффективность технологий очистки порошков [3].

Порошки ДНА с оптимизированными свойствами были недавно использованы как материал отражателя в конструкции прототипа источника ОХН [4]. Мы продемонстрировали, что благодаря отражателю интенсивность ОХН, доставляемых от источника к установке, может увеличиться в  $\sim 10$  раз (рис. 2), что эквивалентно многократному увеличению мощности исследовательского ядерного реактора.

## Table of contents

## Содержание

2	Avdeev M.V. <sup>1</sup>	Nanomaterials for energy storage	Наноматериалы для перспективных накопителей энергии
4	Bokuchava G.D. <sup>1</sup>	Neutron diagnostics of nuclear reactor surveillance specimens	Нейтронная диагностика образцов-свидетелей ядерных реакторов
6	Kučerka N. <sup>1,2</sup>	Looking inside nanoporous silica composites using neutrons	Заглядывая внутрь нанопористых кремниевых композитов
8	Vasin R. N. <sup>1,3</sup>	Structure of high-temperature shape memory alloys	Структура высокотемпературных сплавов с эффектом памяти формы
10	Samoylova N. Yu. <sup>1</sup>	Novel electrode materials for sodium-ion batteries	Новые электродные материалы для натрий-ионных аккумуляторов
12	Zhaketov V. D. <sup>1</sup>	Magnetic thin films for spintronics	Магнитные тонкие плёнки для спинтроники
14	Kozlenko D. P. <sup>1</sup>	Magnetite at high pressure: anomalous physical properties	Магнетит при высоких давлениях: аномальные физические свойства
16	Goremychkin E. A. <sup>1</sup>	Origin of band magnetism in mixed-valence materials	Зонный магнетизм в материалах с переменной валентностью
18	Valkovskiy G. A. <sup>4</sup>	Dynamics of materials for photocatalysis	Динамика материалов для фотокатализа
20	Aleksiyaynak Yu. V. <sup>1</sup>	Elemental analysis of impurities in composite materials	Элементный анализ примесей в композитных материалах
22	Vershinina T. N. <sup>1</sup>	In search of a metastable phase of Fe-Ga alloy	В поисках метастабильной фазы Fe-Ga сплава
24	Vasin R. N. <sup>1,3</sup>	Texture of zirconium alloys for nuclear industry	Текстура циркониевых сплавов для атомной промышленности
26	Kozlenko D. P. <sup>1</sup>	Van der Waals magnets for spintronics and nanoelectronics	Ван-дер-ваальсовы магнетики для спинтроники и нанoeлектроники
28	Turchenko V. A. <sup>1</sup>	Ferroelectric properties of M-type hexaferrites	Сегнетоэлектрические свойства в гексаферритах М-типа
30	Kichanov S. E. <sup>1</sup>	Neutron tomography for development of novel cement materials	Нейтронная томография в разработке новых цементных материалов
32	Arzumanyan G. M. <sup>1</sup>	SERS-active substrates based on plasmonic nanomaterials	ГКР-активные подложки на основе плазмонных наноматериалов
34	Gorshkova Yu. E. <sup>1,5</sup>	Promising materials for artificial cornea of the eye	Перспективные материалы для искусственной роговицы глаза
36	Shibaev A. V. <sup>6</sup>	Micellar solutions of promising surfactants	Мицеллярные растворы перспективных ПАВ
38	Bălăşoiu M. <sup>1,7,8</sup>	Neutrons and X-rays in the development of novel ferrofluids	Методы рассеяния в разработке новых феррожидкостей
40	Avdeev M. V. <sup>1</sup>	Ferrofluids at interfaces in external fields	Феррожидкости на границах раздела во внешних полях
42	Gorshkova Yu. E. <sup>1,5</sup>	High-strength 'airy' polymer aerogels	Прочные «воздушные» полимерные аэрогели
44	Avdeev M. V. <sup>1</sup>	Magnetic textiles for biocatalysis	Магнитный текстиль для биокатализа
46	Zakharova A. S. <sup>1,6</sup>	Functional transition for homogeneous electronic technologies	Функциональный переход для технологий гомогенной электроники
48	Avdeev M. V. <sup>1</sup>	Liquid dispersions as a way to store and modify nanodiamonds	Жидкие дисперсии как способ хранения и модификации наноалмазов
50	Nezvanov A. Yu. <sup>1</sup>	Nanodiamonds open up new prospects in slow neutron optics	Наноалмазы открывают перспективы в оптике медленных нейтронов

**Materials Science at Frank Laboratory of Neutron Physics**

**Науки о материалах в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка**

Printed from the files provided by the FLNP, JINR  
Отпечатано с файлов, предоставленных ЛНФ ОИЯИ

*Дизайн и верстка: группа социальных коммуникаций УНЦ ОИЯИ*

Подписано в печать 16.03.2023

Формат 60 × 84/8. Усл. печ. л. 6,05. Уч.-изд. л. 5,4. Тираж 300. Заказ № 60622.  
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6  
E-mail: [publish@jinr.ru](mailto:publish@jinr.ru)  
[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)

## Edited by

N. Kučerka  
D. P. Kozlenko,  
M. V. Avdeev,  
G. D. Bokuchava,  
D. Chudoba,  
O. Culicov,  
I. F. Lensky

## Translation

T. V. Avdeeva



Frank Laboratory  
of Neutron Physics  
International  
Intergovernmental  
Organization  
Joint Institute for  
Nuclear Research  
Joliot-Curie str., 6,  
Dubna, Moscow reg.,  
Russia, 141980



<http://fnp.jinr.ru>  
<http://ibr-2.jinr.ru>



+7 496 216 24 28



+7 496 216 50 85



[lychag@nf.jinr.ru](mailto:lychag@nf.jinr.ru)