

# НИЗКОФОНОВЫЙ МЕТОД ИЗОТОПНЫХ МАРКЕРОВ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ГРАФИТА АТОМАМИ КАЛИЯ

*З. А. Ахматов*<sup>1</sup>, *А. М. Ганганшев*<sup>2</sup>,  
*В. С. Романенко*<sup>1</sup>, *А. Х. Хоконов*<sup>1,2,\*</sup>, *В. В. Кузьминов*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Кабардино-Балкарский государственный университет  
им. Х. М. Бербекова, Нальчик, Россия

<sup>2</sup> Институт ядерных исследований РАН, Москва

Представлен результат низкофоновых измерений гамма-активности образца графита, интеркалированного атомами калия. Был использован германиевый гамма-спектрометр, расположенный в низкофоновой камере НИКА Баксанской нейтринной обсерватории. За 384 ч экспозиции было зарегистрировано 768 распадов ядер изотопа <sup>40</sup>К. Эта активность соответствует 85 мкг/см<sup>2</sup> атомов калия, встроенных в решетку графита. Также представлено компьютерное моделирование процесса интеркаляции и набора спектра гамма-излучения. Точность определения концентрации калия может быть доведена до 10<sup>-11</sup>–10<sup>-12</sup> г/г для смеси, обогащенной изотопом <sup>40</sup>К.

The result of low-background measurements of the gamma activity of graphite-potassium intercalated sample is presented. A germanium gamma spectrometer was located in the low-background chamber of Baksan Neutrino Observatory. For 384 h of exposure, 768 decays of <sup>40</sup>K isotope nuclei were registered. This activity corresponds to 85 μg/cm<sup>2</sup> potassium atoms embedded into graphite lattice. A computer simulation of the intercalation process and the gamma-ray spectrum set is also presented. The accuracy of the potassium concentration determination can be brought to 10<sup>-11</sup>–10<sup>-12</sup> g/g for mixture enriched with <sup>40</sup>K isotope.

PACS: 81.05.uf; 81.07.Nb; 29.30.Kv

## ВВЕДЕНИЕ

Для изучения графеноподобных структур в настоящее время активно используются методы атомно-силовой и колебательной спектроскопии [1]. В частности, в работе [2] анализируется возможность рамановской спектроскопии для идентификации гидрогенизированного и металлизированного

---

\*E-mail: azkh@mail.ru

графена, а также многослойных графеноподобных структур. Целью эксперимента, представленного в данной работе, являлось определение возможностей метода изотопных маркеров для изучения графеноподобных наноструктур, интеркалированных атомами металлов в уникальных низкофоновых условиях, реализуемых на установках Баксанской нейтринной обсерватории ИЯИ РАН для радиационной спектроскопии [3, 4]. С целью определения эффективности интеркаляции атомов калия в графит электрохимическим методом из водного раствора хлорида калия измерялась гамма-активность изотопа  $^{40}\text{K}$  и по этим данным определялась концентрация калия в межслоевых областях, параллельных базальной плоскости графита (0001). При этом использовался калий с природным содержанием изотопа  $^{40}\text{K}$ , равным 0,012 % ( $T_{1/2} = 1,2 \cdot 10^9$  лет). Было проведено молекулярно-динамическое моделирование процесса интеркаляции высокоориентированного пиролитического графита атомами калия из газовой фазы с помощью программы LAMMPS, а также процесса релаксации кристаллической решетки интеркалированного графита с помощью программы NupurChem. В результате получена равновесная концентрация атомов калия, соответствующая формуле  $\text{KC}_{24}$ , и размеры увеличившихся межплоскостных промежутков графита.

### ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ГРАФИТА АТОМАМИ КАЛИЯ И ЕГО МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Интеркаляция образца из рекристаллизованного графита производилась электрохимическим способом в насыщенном водном растворе соли  $\text{KCl}$  (рис. 1).

При этом графитовая пластина использовалась в качестве катода, адсорбирующего ионы  $\text{K}^+$ , образуемые при диссоциации  $\text{KCl}$ . Помимо этого процесса протекают следующие реакции:

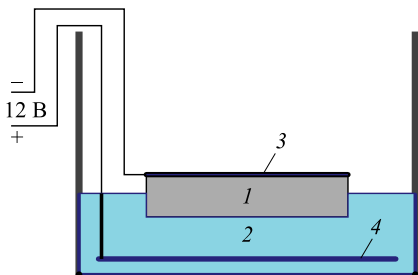
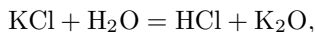
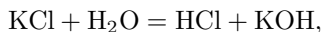


Рис. 1. Схема установки для электрохимической интеркаляции графита атомами калия: 1 — пластина из рекристаллизованного графита; 2 — водный раствор хлорида калия; 3 и 4 — медные электроды

Продукты приведенных реакций удалялись с поверхности графитовой пластины шлифовкой. Моделирование процесса интеркаляции атомов калия через базальную плоскость графита (0001) осуществлялось с помощью программы LAMMPS [5].

Взаимодействие между атомами углерода С–С задавалось в виде многочастичного потенциала, предложенного Терсофом [6]

$$U_{C-C}(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} f_{\text{cut}}(r_{ij}) \left[ A_{ij} U^{(R)}(r_{ij}) - B_{ij} U^{(A)}(r_{ij}) \right], \quad (1)$$

где

$$f_{\text{cut}}(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} \leq R - D, \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left[ \frac{\pi(r_{ij} - R)}{2D} \right], & R - D < r_{ij} \leq R + D, \\ 0, & r_{ij} > R + D; \end{cases} \quad (1a)$$

здесь  $R$  и  $D$  — характерные расстояния, введенные в работе [6],

$$\begin{aligned} U^{(R)}(r_{ij}) &= A \exp(-\lambda_1 r_{ij}), \\ U^{(A)}(r_{ij}) &= B \exp(-\lambda_2 r_{ij}). \end{aligned} \quad (1б)$$

Функция  $B_{ij}$  выражается через малый параметр  $\beta$ . В случае углерода С–С  $\beta = 1,57 \cdot 10^{-7}$ :

$$B_{ij} = [1 + \beta^n \zeta_{ij}^n]^{-1/2n}, \quad (1в)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_{\text{cut}}(r_{ij}) G(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3], \quad (1г)$$

$$G(\theta_{ijk}) = \gamma_{ijk} \left( 1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2} \right), \quad (1д)$$

где  $\theta_{ijk}$  — угол между векторами  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  и  $\mathbf{r}_{jk}$ .

Между атомами калия используется потенциал погруженного атома ЕАМ [7, 8].

$$U_{K-K}(r_{ij}) = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (2)$$

$$\rho_{h,i} = \sum_{j \neq i} \rho_j^\alpha(r_{ij}), \quad (2a)$$

где  $\mathbf{r}_{ij}$  — расстояние между  $i$ -м и  $j$ -м атомами;  $\phi_{ij}$  — функция парного потенциала;  $\rho^\alpha$  — вклад в плотность заряда электронов от  $j$ -го атома в месте расположения  $i$ -го атома;  $F$  — функция «погружения», по величине равная энергии, необходимой для помещения  $j$ -го атома типа  $\alpha$  в электронное облако. Для потенциала взаимодействия между атомами калия и углерода

мы используем аппроксимацию типа Леннард-Джонса с параметрами, предложенными в работе [9], а именно  $\sigma = 3,902 \text{ \AA}$  и глубиной потенциальной ямы. На рис.2 показан результат работы программы LAMMPS с приведенными выше потенциалами, иллюстрирующий внедрение атомов калия из газовой фазы в решетку графита. Кинетическая энергия атомов калия соответствует температуре 700 К, кристалл графита поддерживается при температуре 300 К.

Моделирование с помощью программы HyperChem [10] показало, что внедрившиеся в решетку графита атомы калия перераспределяются в межслоевых областях, образуя регулярную структуру  $\text{KC}_{24}$  (рис.3). В ходе ре-

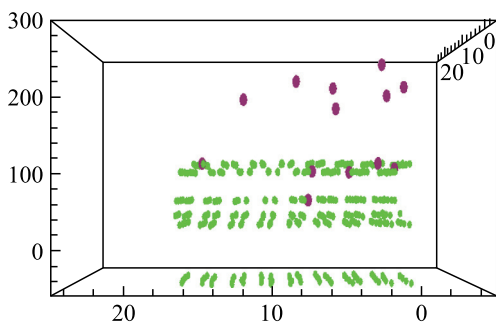


Рис. 2. Молекулярно-динамическое моделирование начала процесса релаксации решетки с помощью программы LAMMPS

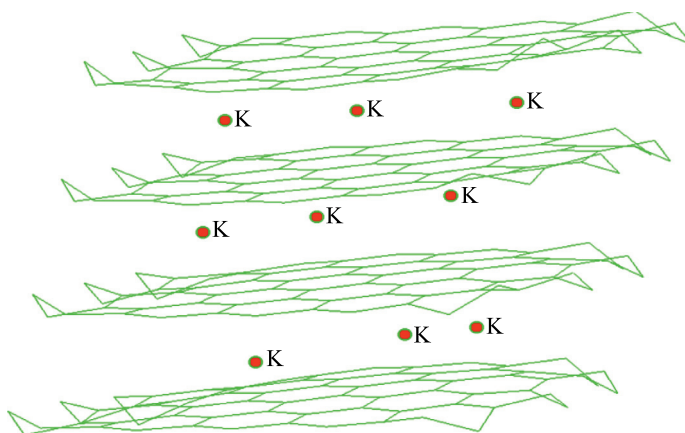


Рис. 3. Структура  $\text{KC}_{24}$ , образующаяся при диффузии атомов калия в межслоевых областях графита

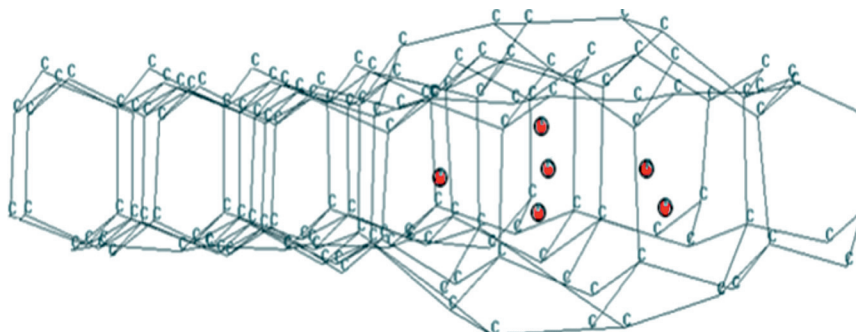


Рис. 4. Увеличение расстояния между плоскостями (0001) интеркалированного графита

лаксации решетки графита, интеркалированной атомами калия, происходит существенное увеличение расстояния между плоскостями (0001) (рис. 4).

### ИЗМЕРЕНИЕ ГАММА-АКТИВНОСТИ ЯДЕР ИЗОТОПА $^{40}\text{K}$ ПОСЛЕ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ГРАФИТА АТОМАМИ КАЛИЯ

Для проведения измерений гамма-активности интеркалированных образцов графита использовался низкофоновый спектрометр на основе особо чистого германия марки 4НРGe. Спектрометр расположен в подземной низкофоновой лаборатории НИКА Баксанской нейтринной обсерватории в тоннеле под горой Андырчи. Радиоактивный фон, обусловленный космическими лучами, в этой лаборатории снижен в 2000 раз, что соответствует глубине 660 м водного эквивалента. Схема измерительной установки показана на рис. 5. Германиевый полупроводниковый детектор (рис. 6), представляющий собой цилиндр диаметром и высотой 7 см, помещался в полость размерами  $260 \times 260 \times 280$  мм медной защиты с толщиной стенок 100 мм и с размерами по внешнему контуру  $460 \times 460 \times 480$  мм. Медная защита предназначена для поглощения бета-излучения окружающей детектор свинцовой защиты от гамма-излучения толщиной 200 мм с внешними размерами  $860 \times 860 \times 880$  мм. В свою очередь свинцовая защита окружена борированным полиэтиленом толщиной 80 мм с размерами по внешнему контуру  $1020 \times 1020 \times 1040$  мм, предназначенным для замедления и поглощения фоновых нейтронов, появляющихся в результате  $(\alpha, n)$ -реакции, где альфа-частицы образуются в рядах распадов радиоактивных семейств  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$ . С целью устранения накопления радиоактивного радона  $^{222}\text{Rn}$  ( $T_{1/2} = 3,82$  сут) во внутренних полостях установки проводится их непрерывная прокачка парами жидкого азота.

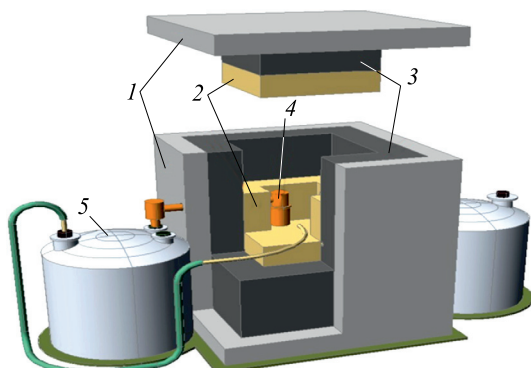


Рис. 5. Общий вид низкофоновой установки для германиевого ППД: 1 — борированный полиэтилен; 2 — медная защита; 3 — свинцовая защита; 4 — ППД; 5 — дьюар с жидким азотом

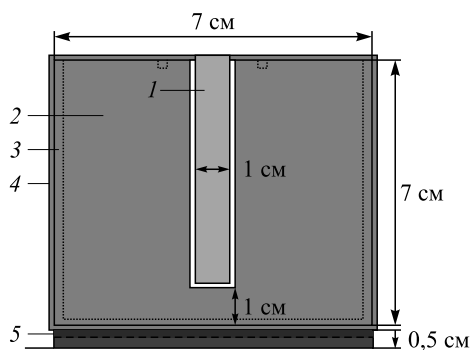


Рис. 6. Схема германиевого ППД-детектора и размещения образца: 1 — медный анод; 2 — монокристалл германия; 3 — переходный германиевый слой, легированный литием; 4 — медный кожух толщиной 1 мм; 5 — графитовый образец, интеркалированный калием

Экспонирование интеркалированного калием графитового образца проводилось в течение 384 ч. Число зарегистрированных за это время распадов  $^{40}\text{K}$  составило  $N_1 = 768$  событий. Эта активность позволяет установить массу калия, равную  $m = 0,17$  мг, проинтеркалировавшего в образец графита массой  $M = 23$  г и площадью  $20 \text{ см}^2$ , что соответствует плотности проинтеркалировавшего калия  $85 \text{ мкг/см}^2$ . Полученный гамма-спектр приведен на рис. 7. Яркий максимум при энергии 1,46 МэВ соответствует гамма-квантам, появляющимся при распаде ядра  $^{40}\text{K}$  в результате электронного захвата (с вероятностью 10,72 % на распад) с образованием дочернего ядра аргона  $^{40}\text{Ar}$ . На том же рисунке черной линией показан фон полупроводникового детек-

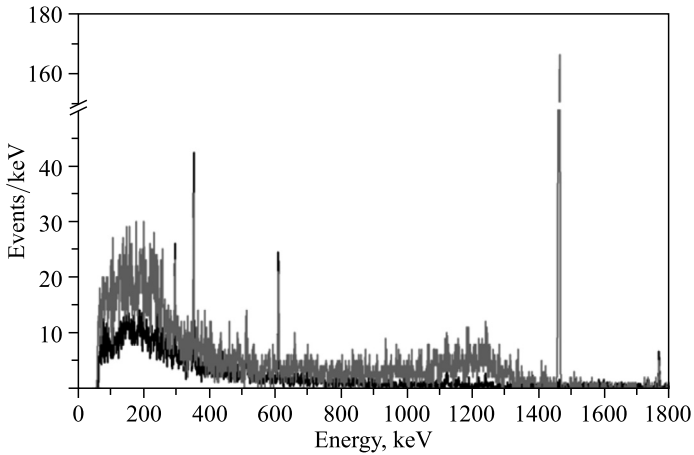


Рис. 7. Гамма-спектр графитового образца, интеркалированного атомами калия с природным содержанием изотопа  $^{40}\text{K}$  (серая линия), и фоновый спектр без образца (черная линия)

тора, набранный за 990 ч. Выраженные пики при энергиях ниже 700 кэВ соответствуют гамма-квантам дочерних продуктов распада радона  $^{222}\text{Rn}$ .

На рис. 8 приведено сравнение результатов эксперимента и компьютерного моделирования с помощью программы Geant4 [11]. Видно, что измеренный фон детектора хорошо согласуется с расчетным.

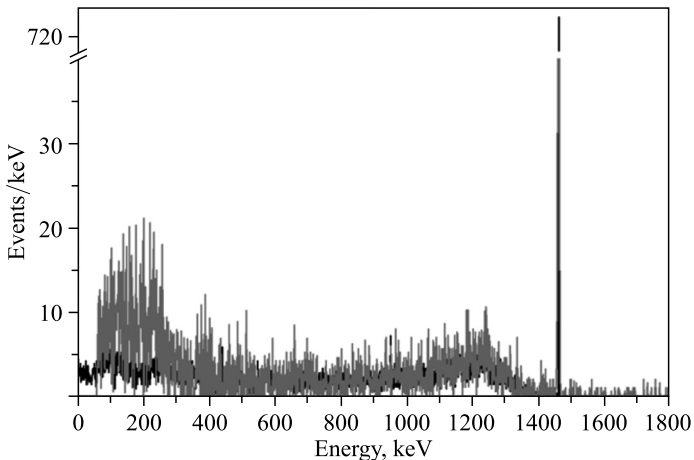


Рис. 8. Сравнение экспериментального гамма-спектра интеркалированного калием графита (серая кривая) с моделированием с помощью программы Geant4 (черная кривая)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В проведенном эксперименте отношение эффект–фон в области интереса (пик от гамма-квантов с энергией  $E = 1,46$  МэВ) составило  $N_1/N_{BG} = 45$ . Это позволяет определять содержание калия в углеродных материалах с точностью  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  г/г при использовании калия с природным содержанием изотопа  $^{40}\text{K}$ . При использовании калия, обогащенного изотопом  $^{40}\text{K}$  до 2%, точность измерения эффективности интеркаляции составит  $10^{-9}$ – $10^{-10}$  г/г, что позволит контролировать содержание калия в многослойных графеноподобных структурах, интеркалированных атомами калия и его соединениями.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты 16-29-13011 офи\_м, 18-02-01042 а) и Фонда содействия инновациям (грант №0038507).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cooper D.R., D'Anjou B., Ghattamaneni N., Harack B., Hilke M., Horth A., Majlis N., Massicotte M., Vandsburger L., Whiteway E., Yu V. Experimental Review of Graphene // *Condens. Matter Phys.* 2012. V. 2012. P. 56.
2. Akhmatov Z.A., Khokonov A. Kh., Tarala V.A. Vibrational Dynamics of Pristine and the Hydrogenated Graphene Surface // *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* 2016. V. 80. P. 1341–1343.
3. Budjase D., Gangapshev A.M., Kuzminov V.V., Gasparro J., Hampel W., Heisel M., Heusser G., Hult M., Laubenstein M., Maneschg W., Simgen H., Smolnikov A.A., Tomei C., Vasiliev S. I. Gamma-Ray Spectrometry of Ultra Low Levels of Radioactivity within the Material Screening Program for the GERDA Experiment // *Appl. Rad. Isotopes.* 2009. V. 67. P. 755–758.
4. Kuzminov V.V., Alekseenko V.V., Barabanov I.R., Eteзов R.A., Gangapshev A.M., Gavriluk Yu.M., Gezhaev A.M., Kazalov V.V., Khokonov A. Kh., Panasenko S.I., Ratkevich S.S. Some Features and Results of Thermal Neutron Background Measurements with the  $[\text{ZnS}(\text{Ag}) + 6 \text{LiF}]$  Scintillation Detector // *Nucl. Instr. Meth. A.* 2017. V. 841. P. 156–161.
5. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *J. Comp. Phys.* 1995. V. 117. P. 1–19.
6. Tersoff J. Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61. P. 2879–2882.
7. Daw M.S., Baskes M.I. Embedded Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 29. P. 6443–6453.
8. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Embedded Atom Method Functions for the fcc Metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and Their Alloys // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. P. 7983–7991.



9. *Purewal J., Keith J. B., Channing C. A., Brown C. M., Tyagi M., Fultz B. J.* Hydrogen Diffusion in Potassium Intercalated Graphite Studied by Quasi-Elastic Neutron Scattering // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 137. P. 1–10.
10. HyperChem for Windows Reference Manual. Hypercube, Inc., 1999.  
<http://www.hyper.com>.
11. *Agostinelli S., Allison J., Amako K., Apostolakis J., Araujo H., Arce P., Asai M., Axen D., Banerjee S., Barrand G., Behner F., Bellagamba L., Boudreau J., Broglia L., Brunengo A., Burkhardt H.* Geant4 — a Simulation Toolkit // *Nucl. Instr. Meth. A.* 2003. V. 506. P. 250–303.