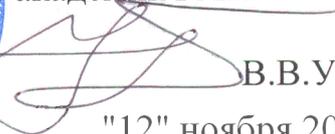


**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ  
Уральского отделения Российской академии наук**

УДК 539.125.5  
Г.р. № 01201272319  
Инв. № 2405/1



Утверждаю  
Директор ИФМ УрО РАН,  
академик РАН

  
В.В. Устинов  
"12" ноября 2012 г.

**ОТЧЕТ  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ**

**«ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЙ МОДИФИКАЦИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ВЫДЕЛЕНИЙ НАНОФАЗ В ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ (В ИСХОДНОМ И РАЗУПОРЯДОЧЕНОМ БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ СОСТОЯНИЯХ) НА УСУ «ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ВОДОВОДЯНОЙ АТОМНЫЙ РЕАКТОР ИВВ-2М, РЕГ.№ 01-34 (НЕЙТРОННЫЙ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ИНСТИТУТА ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ УРО РАН»). ИВВ-2М НМК ИФМ)»**

Шифр заявки «2012-1.8-16-518-0003-030»  
(промежуточный)

Этап № 1: «Изучение и выбор методов, средств и способов решения поставленных задач. Подготовительные работы»  
(Государственный контракт от «20» июля 2012 г. № 14.518.11.7020)

Научный руководитель,  
чл.-корр. РАН



Б.Н.Гощицкий

« 09 » ноября 2012 г.

Екатеринбург 2012 г.

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы,  
член-корр. РАН

 30.10.12

подпись, дата

Б.Н. Гощицкий  
(Введение, заключение,  
1, 3, 4.7, 5, 6)

Основные  
исполнители темы:  
гнс,  
д.ф.-м.н.

 30.10.12

подпись, дата

Ю.Н. Скрябин  
(1, 2, 3, Приложение А)

Зав. лаб.,  
к.ф.-м.н.

 30.10.2012

подпись, дата

В.И. Бобровский  
(2, 3, Приложение А)

ст. научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

 30.10.12

подпись, дата

С.Г. Богданов  
(3, 4.5, 4.7)

вед. научн. сотр.,  
д.ф.-м.н.

 30.10.12

подпись, дата

Э.З. Валиев  
(3, 4.1, Приложение А)

ст. научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

 30.10.12

подпись, дата

В.И. Воронин  
(3, 4.2, Приложение А)

ст. научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

 30.10.12

подпись, дата

А.П. Вохмянин  
(4.4)

ст. научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

 30.10.2012

подпись, дата

А.Ф. Губкин  
(3, 4.1)

вед. научн. сотр.,  
д.ф.-м.н.

 30.10.12

подпись, дата

С.Ф. Дубинин  
(Приложение А)

ст. научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

 30.10.12

подпись, дата

В.А. Казанцев  
(4.1, Приложение А)

вед. научн. сотр.,  
д.ф.-м.н.

 30.10.12

подпись, дата

А.Е. Карькин  
(3, 4.6)

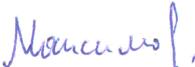
ст. научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

 30.10.12

К.А. Козлов  
(4.7)

подпись, дата

ст. научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

 30.10.12.

В.И. Максимов  
(3, Приложение А)

подпись, дата

рук. отдела  
к.ф.-м.н.

 30.10.12

В.Д. Пархоменко  
(2, 4.7)

подпись, дата

научн. сотр.

 30.10.12

Д.А. Перминов  
(4.7)

подпись, дата

ст. научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

 30.10.2012

А.Н. Пирогов  
(3, 4.3, 4.4, 4.5,  
Приложение А)

подпись, дата

ст. научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

 30.10.12

А.Е. Теплых  
(4.7, Приложение А)

подпись, дата

вед. научн. сотр.,  
д.ф.-м.н.

 30.10.2012

Ю.Г. Чукалкин  
(4.4, Приложение А)

подпись, дата

ст. научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

 30.10.2012

Е.А. Шерстобитова  
(4.1, Приложение А)

подпись, дата

Нормоконтролер

 30.10.2012.

Н.А. Гоглева

Подпись, дата

## РЕФЕРАТ

Отчет 115 с., 11 рисунков, 2 таблицы, 25 библиографических ссылок в основной части, 1 прил., 218 библиографических ссылок в приложении.

РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ, РАДИАЦИОННАЯ ФИЗИКА, ДЕФЕКТЫ, МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ, НАНОСТРУКТУРЫ, ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ, СИСТЕМЫ С СИЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ КОРРЕЛЯЦИЯМИ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И РЕШЕТОЧНЫЕ СВОЙСТВА.

В качестве объектов исследования выбраны многокомпонентные сплавы и соединения редкоземельных и переходных металлов; наноструктуры и твердые электролиты; конструкционные материалы и системы с сильными электронными корреляциями после радиационного, термического и барического воздействий.

Исследования в широком интервале температур 4.2К – 1000К, в магнитных полях до 15 Тл и при давлениях до 20 Кбар проводятся в Институте физики металлов УрО РАН на уникальных образцах, приготовленных как в виде однофазных порошков, так и совершенных монокристаллов, с использованием потоков тепловых и быстрых нейтронов реактора ИВВ-2М (г. Заречный Свердловской области).

Цель выполнения НИР:

- 1 Получение новых знаний о радиационно-индуцированной модификации нанокристаллической структуры и выделений нанофаз в перспективных для практического использования конструкционных и функциональных материалах (в исходном и разупорядоченном быстрыми нейтронами состояниях).
- 2 Обеспечение научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ, проводимых организациями Российской Федерации, с предоставлением им возможности использования специализированных нейтронных методов научных исследований, разработанных для уникальной установки — атомного реактора ИВВ-2М для получения фундаментальной научной информации о свойствах материалов различного назначения.
- 3 Проведение работ по развитию и частичной модернизации УСУ.
- 4 Реализация форм коллективного пользования УСУ для проведения научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ.

Конкретные цели выполнения НИР:

- 1 Получение значимых научных результатов о магнитных, решеточных и тепловых свойствах соединений с гигантским магнитокалорическим эффектом ( $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ ,  $\text{ErCo}_2$ ,  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{FeRh}$  и  $\text{R}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ , где R - редкоземельный элемент) для определения

численных значений характеристик, необходимых для сравнения экспериментальных результатов с предсказаниями теории, с целью выяснения потенциальной возможности использования их для магнитоотрицателей и систем магнитного охлаждения.

- 2 Получение новых научных данных о кристаллографических особенностях структуры и фазовых переходах твердых электролитов на основе фосфатов, алюминатов, ферратов щелочных металлов с целью выяснения физико-химических условий появления их высокой проводимости и возможности создания на основе твердых электролитов электронных аккумуляторов.
- 3 Получение новых научных результатов о влиянии концентрационного фазового перехода от соизмеримой антиферромагнитной структуры к несоизмеримой фазе на диэлектрическую степень свободы в ферротороидальных мультиферроиках системы соединений  $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{PO}_4$  с целью определения условий возникновения нового типа доменов, пригодных для магнитной записи.
- 4 Получение новых научных результатов об особенностях магнитного фазового перехода «соизмеримая - амплитудно-модулированная магнитная структура» в соединениях  $\text{Tb}(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{Si}_2$  и  $\text{Tb}(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{Ge}_2$  с целью выяснения потенциальной возможности их использования в устройствах для магнитной записи.
- 5 Получение новых результатов об особенностях атомной и надатомной структуры сорбентов для очистки жидкометаллического теплоносителя от кислорода и йода в зависимости от состава и условий термообработки с целью создания сорбентов для вывода кислорода, йода и радиоактивных инертных газов из теплоносителя первого контура АЭС.
- 6 Получение новых фундаментальных научных данных о влиянии немагнитных центров электронного рассеяния (немагнитные примеси и радиационные дефекты) на сверхпроводящие свойства систем с аномальным типом куперовского спаривания с целью верификации предсказаний существующих теоретических моделей, описывающих сверхпроводящие свойства систем с аномальным типом спаривания, а также выработки рекомендаций по возможным путям улучшения сверхпроводящих свойств известных материалов и поиску новых.
- 7 Получение новых научных данных о процессах образования наноразмерных выделений интерметаллидов в Fe-Ni сплавах с различным легированием, идущих при облучении, деформации и термических воздействиях и их влиянии на физико – механические свойства этих сплавов, а также взаимодействии точечных дефектов и их

кластеров с наночастицами в этих материалах.

- 8 Предоставление научно-исследовательским организациям новых и эффективных специализированных нейтронных методов исследования фундаментальных научных и прикладных свойств вещества.

В соответствии с Техническим заданием и Календарным планом на 1-ом этапе «Изучение и выбор методов, средств и способов решения поставленных задач. Подготовительные работы» были выполнены следующие работы:

- 1 Аналитический обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы.
- 2 Проведение методических разработок.
- 3 Проведение патентных исследований.
- 4 Синтез и аттестация образцов.
- 5 Проведение исследований для организаций – пользователей с использованием УСУ.
- 6 Разработка плана мероприятий, направленных на увеличение количества пользователей УСУ

Краткие результаты НИР:

В области методических разработок проведены исследования в области теории разрешения нейтронных приборов с использованием развитого нами оригинального и математически корректного аналитического подхода. Установлены границы применимости приближений, используемых в широко применяемых для тех же целей симуляционных программах, основанных на методе Монте-Карло. Полученные результаты представляются весьма полезными как для анализа экспериментальных данных, так и для оптимизации условий проведения нейтронных экспериментов.

Синтезированы и аттестованы образцы материалов, необходимые для проведения запланированных работ:

- Синтезированы поликристаллические образцы соединений типа  $R_5Pd_2$  ( $R=Tb, Ho$ ) для нейтронографического исследования магнитных, решеточных и тепловых свойствах соединений с гигантским магнитокалорическим эффектом..
- Для изучения кристаллографических особенностей структуры и фазовых переходов методами нейтронографии проведён синтез твёрдых электролитов  $Rb_{2-2x}Al_{2-x}V_xO_4$  ( $x=0\div 0.20$ ),  $RbFeO_2$  и  $RbGaO_2$  твердофазным методом и измерена их электропроводность на переменном токе в интервале температур 300-750°C.

- Получены поликристаллические порошки  $\text{LiNiPO}_4$  со структурой оливина по стандартной керамической методике для нейтронного исследования влияния концентрационного фазового перехода от соизмеримой антиферромагнитной структуры к несоизмеримой фазе на диэлектрическую степень свободы в ферротороидальных мультиферроиках.
- Для нейтронных изучений магнитного перехода от соизмеримой структуры к амплитудно-модулированной фазе синтезированы следующие образцы:  $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Si}_2$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  и  $1.0$ ), а также образцы  $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Ge}_2$  с  $x = 0, 0.05$ , и  $0.1$ .
- Для нейтронографического исследования структурных свойств были приготовлены три образца сорбентов  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , отожженных при температурах  $450, 600$  и  $950^\circ\text{C}$ .
- Для исследований сверхпроводящих и нормальных свойств синтезированы следующие образцы: монокристаллические образцы слоистых соединений  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $x = 0.218, 0.356, 0.531$ ),  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  ( $x = 0, 0.2$ ),  $\text{CaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  ( $x = 0, 0.2$ ),  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ ; поликристаллические образцы  $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{12}$ ,  $\text{Sc}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ ,  $\text{LaRu}_3\text{Si}_2$ ; поли- и монокристаллические образцы  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ .
- Получены монокристаллы никеля для нейтронографических изучений процессов образования наноразмерных выделений интерметаллидов в Fe-Ni сплавах.

В соответствии с Техническим заданием и Календарным планом на 1-ом этапе исследований также подготовлены Отчет о патентных исследованиях (оформлен отдельно) и Обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы по новым материалам, исследуемым в рамках проекта, и использованию нейтронных и радиационных методов в нанотехнологиях и материаловедении (оформлен в виде Приложения А к данному отчету). В Отчет также включены краткие описания исследований, выполненных для внешних пользователей УСУ.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	11
1 Аналитический обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы	15
2 Проведение методических разработок	16
2.1 Комплексная оптимизация нейтронных дифрактометров НМК ИФМ	16
2.2 Развитие методов теоретического описания разрешения нейтронных дифрактометров	18
3 Проведение патентных исследований	25
4 Синтез и аттестация образцов для научных исследований	26
4.1 Соединения с гигантским магнитокалорическим эффектом	26
4.2 Твердые электролиты на основе фосфатов, алюминатов, ферратов щелочных металлов	29
4.3 Ферротороидальные мультиферроики системы соединений $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{PO}_4$	32
4.4 Соединения $\text{Tb}(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{Si}_2$ и $\text{Tb}(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{Ge}_2$	34
4.5 Сорбенты для очистки жидкометаллического теплоносителя от кислорода и йода	35
4.6 Системы с аномальным типом спаривания электронов	37
4.7 Fe-Ni сплавы	37
5 Проведение исследований для организаций – пользователей с использованием УСУ	41
5.1 Исследования нанокompозитов «расширенный графит+кобальт», «расширенный графит+никель», «расширенный графит+Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> » для Института неорганической химии имени А.В.Николаева Сибирского отделения РАН	41
5.2 Исследования магнитных свойств кандидатных для использования в атомной энергетике сталей для ОАО Институт реакторных материалов	42
5.3 Нейтронографическое исследование атомной и магнитной структуры допированного ванадием литий-марганцевого фосфата до и после облучения для Института химии твердого тела Уральского отделения РАН	42
5.4 Нейтронографическое исследование атомной и магнитной структуры сложного оксида $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_6$ для ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени Первого президента России Б.Н.Ельцина»	43
6 План мероприятий, направленных на увеличение количества пользователей УСУ	45
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	46
Список использованных источников	48
Приложение А. Обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающей научно-техническую проблему, исследуемую в рамках НИР	50
Введение А	50
А1 Исследования магнитокалорического эффекта	53
А2 Твердые электролиты	56
А3 Мультиферроики	62

A4 Магнитная структура редкоземельных интерметаллических соединений типа $RM_2X_2$ (M=Ni, Mn; X=Si, Ge)	66
A5 Сорбенты	70
A6 Исследования новых сверхпроводников	76
A7 Радиационные эффекты в железо-никелевых сплавах	79
A8 Исследования особенностей структуры магнитных полупроводников	89
Заключение А	98
Список использованных источников А	99

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ФМ	- ферромагнетик
АФМ	- антиферромагнетик
БЗС	- быстрозакаленный сплав
$B_r$	- остаточная магнитная индукция
ИВВ-2М	- Исследовательский водо-водяной атомный реактор ИВВ-2М
ИХПД	- интенсивная холодная пластическая деформация
ИФМ УрО РАН	- Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
МУВ	- магнитоупругое взаимодействие
МУРН	- малоугловое рассеяние нейтронов
$\lambda$	- длина волны нейтронов

## **ВВЕДЕНИЕ**

Исследовательский атомный реактор ИВВ-2М (г. Заречный Свердловской обл.) является единственным в Урало-Сибирском регионе, где проводятся прикладные и фундаментальные исследования с использованием потоков быстрых и тепловых нейтронов. В настоящий момент главными направлениями исследований на реакторе ИВВ-2М являются: радиационная физика и радиационное материаловедение, нейтронные исследования конденсированного состояния. В рамках радиационного направления проводятся исследования дефектов, структурных и фазовых превращений, диффузионных процессов и физических свойств твердых тел при высокоэнергетичных излучениях и термических воздействиях. Объектами нейтронографического направления исследований являются сплавы и соединения с сильными электронными корреляциями (в частности, магнетики, сверхпроводники, Кондо-системы и др.). Кроме радиационного и нейтронографического направлений исследований на реакторе ИВВ-2М проводится комплекс мероприятий по модернизации материально-технической базы.

Основанием для проведения НИР по теме: «Исследование радиационно-индуцированной модификации нанокристаллической структуры и выделений нанофаз в перспективных для практического использования конструкционных и функциональных материалах (в исходном и разупорядоченном быстрыми нейтронами состояниях) на УСУ «Исследовательский водородный атомный реактор ИВВ-2М, рег.№ 01- 34 (Нейтронный материаловедческий комплекс Института физики металлов УрО РАН)», ИВВ-2М (НМК ИФМ)» (шифр заявки «2012-1.8-16-518-0003-030»), выполняемой в рамках федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», является Решение Конкурсной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации № 2012-1.8-5.2-ИР1 (протокол от «02» июля 2012 года № 9), в соответствии с которым заключен государственный контракт от «20» июля 2012 г. № 14.518.11.7020.

Цель выполнения НИР:

- 1 Получение новых знаний о радиационно-индуцированной модификации нанокристаллической структуры и выделений нанофаз в перспективных для практического использования конструкционных и функциональных материалах (в исходном и разупорядоченном быстрыми нейтронами состояниях).
- 2 Обеспечение научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ, проводимых организациями Российской Федерации, с предоставлением им возможности использования специализированных нейтронных методов научных

исследований, разработанных для уникальной установки — атомного реактора ИВВ-2М для получения фундаментальной научной информации о свойствах материалов различного назначения.

- 3 Проведение работ по развитию и частичной модернизации УСУ.
- 4 Реализация форм коллективного пользования УСУ для проведения научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ.

Конкретные цели выполнения НИР:

- 1 Получение значимых научных результатов о магнитных, решеточных и тепловых свойствах соединений с гигантским магнитокалорическим эффектом ( $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ ,  $\text{ErCo}_2$ ,  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{FeRh}$  и  $\text{R}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ , где R - редкоземельный элемент) и  $\text{R}_5\text{Pd}_2$  (R=Tb, Ho) для определения численных значений характеристик, необходимых для сравнения экспериментальных результатов с предсказаниями теории, с целью выяснения потенциальной возможности использования их для магнитострикторов и систем магнитного охлаждения.
- 2 Получение новых научных данных о кристаллографических особенностях структуры и фазовых переходов твердых электролитов на основе фосфатов, алюминатов, ферратов щелочных металлов с целью выяснения физико-химических условий появления их высокой проводимости и возможности создания на основе твердых электролитов электронных аккумуляторов.
- 3 Получение новых научных результатов о влиянии концентрационного фазового перехода от соизмеримой антиферромагнитной структуры к несоизмеримой фазе на диэлектрическую степень свободы в ферротороидальных мультиферроиках системы соединений  $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{PO}_4$  с целью определения условий возникновения нового типа доменов, пригодных для магнитной записи.
- 4 Получение новых научных результатов об особенностях магнитного фазового перехода «соизмеримая - амплитудно-модулированная магнитная структура» в соединениях  $\text{Tb}(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{Si}_2$  и  $\text{Tb}(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{Ge}_2$  с целью выяснения потенциальной возможности их использования в устройствах для магнитной записи.
- 5 Получение новых результатов об особенностях атомной и надатомной структуры сорбентов для очистки жидкометаллического теплоносителя от кислорода и йода в зависимости от состава и условий термообработки с целью создания сорбентов для вывода кислорода, йода и радиоактивных инертных газов из теплоносителя первого контура АЭС.
- 6 Получение новых фундаментальных научных данных о влиянии немагнитных центров

электронного рассеяния (немагнитные примеси и радиационные дефекты) на сверхпроводящие свойства систем с аномальным типом куперовского спаривания с целью верификации предсказаний существующих теоретических моделей, описывающих сверхпроводящие свойства систем с аномальным типом спаривания, а также выработки рекомендаций по возможным путям улучшения сверхпроводящих свойств известных материалов и поиску новых.

- 7 Получение новых научных данных о процессах образования наноразмерных выделений интерметаллидов в Fe-Ni сплавах с различным легированием, идущих при облучении, деформации и термических воздействиях и их влиянии на физико – механические свойства этих сплавов, а также взаимодействия точечных дефектов и их кластеров с наночастицами в этих материалах.
- 8 Предоставление научно-исследовательским организациям новых и эффективных специализированных нейтронных методов исследования фундаментальных научных и прикладных свойств вещества.

В соответствии с Техническим заданием и Календарным планом на первом этапе работ «Изучение и выбор методов, средств и способов решения поставленных задач. Подготовительные работы» запланировано провести:

- 1 Аналитический обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы.
- 2 Проведение методических разработок.
- 3 Проведение патентных исследований.
- 4 Синтез и аттестация образцов.
- 5 Проведение исследований для организаций – пользователей с использованием УСУ.
- 6 Разработка плана мероприятий, направленных на увеличение количества пользователей УСУ

Краткие результаты НИР:

В области методических разработок проведены исследования в области теории разрешения нейтронных приборов с использованием развитого нами оригинального и математически корректного аналитического подхода. Установлены границы применимости приближений, используемых в широко применяемых для тех же целей симуляционных программах, основанных на методе Монте-Карло. Полученные результаты представляются весьма полезными как для анализа экспериментальных данных, так и для оптимизации условий проведения нейтронных экспериментов.

Синтезированы и аттестованы образцы материалов, необходимые для проведения запланированных работ:

- Синтезированы поликристаллические образцы соединений типа  $R_5Pd_2$  ( $R=Tb, Ho$ ) для нейтронографического исследования магнитных, решеточных и тепловых свойств соединений с гигантским магнитокалорическим эффектом..
- Для изучения кристаллографических особенностей структуры и фазовых переходов методами нейтронографии проведён синтез твёрдых электролитов  $Rb_{2-2x}Al_{2-x}V_xO_4$  ( $x=0\div 0.20$ ),  $RbFeO_2$  и  $RbGaO_2$  твердофазным методом и измерена их электропроводность на переменном токе в интервале температур 300-750°C.
- Получены поликристаллические порошки  $LiNiPO_4$  со структурой оливина по стандартной керамической методике для нейтронного исследования влияния концентрационного фазового перехода от соизмеримой антиферромагнитной структуры к несоизмеримой фазе на диэлектрическую степень свободы в ферротороидальных мультиферроиках.
- Для нейтронных изучений магнитного перехода от соизмеримой структуры к амплитудно-модулированной фазе синтезированы следующие образцы:  $Tb(N_{1-x}Mn_x)_2Si_2$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  и  $1.0$ ), а также образцы  $Tb(Ni_{1-x}Mn_x)_2Ge_2$  с  $x = 0, 0.05$ , и  $0.1$ .
- Для нейтронографического исследования структурных свойств были приготовлены три образца сорбентов  $ZrO_2-Al_2O_3$ , отожженных при температурах 450, 600 и 950°C.
- Для исследований сверхпроводящих и нормальных свойств синтезированы следующие образцы: монокристаллические образцы слоистых соединений  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  ( $x = 0.218, 0.356, 0.531$ ),  $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$  ( $x = 0, 0.2$ ),  $CaFe_{2-x}Co_xAs_2$  ( $x = 0, 0.2$ ),  $SrFe_2As_2$ ,  $EuFe_2As_2$ ; поликристаллические образцы  $LaPt_4Ge_{12}$ ,  $Sc_5Ir_4Si_{10}$ ,  $LaRu_3Si_2$ ; поли- и монокристаллические образцы  $YNi_2B_2C$ .
- Получены монокристаллы никеля для нейтронографических изучений процессов образования наноразмерных выделений интерметаллидов в Fe-Ni сплавах.

Подготовлены:

- Отчет о патентных исследованиях (оформлен отдельно);
- Обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы по новым материалам, исследуемым в рамках проекта, и использованию нейтронных и радиационных методов в нанотехнологиях и материаловедении (оформлен в виде Приложения А к данному отчету);
- План мероприятий, направленных на увеличение количества пользователей УСУ.

## **1 Аналитический обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы**

В ходе выполнения 1-ого этапа Государственного контракта в соответствии с Техническим заданием и Календарным планом проведен обзор и анализ литературных источников (всего 218 наименований). Отчет о результатах выполненного обзора и анализа оформлен в виде Приложения А.

## **2 Проведение методических разработок**

### **2.1 Комплексная оптимизация нейтронных дифрактометров НМК ИФМ**

Развитие современных методов определения магнитной структуры вещества из картины нейтронной дифракции на моно- и поликристаллических образцах (например, Simulated analysis method) требует экспериментальных данных, полученных в области малых и больших векторов рассеяния при одинаковых внешних условиях. Выполнение этих двух требований на эксперименте означает, что необходимо провести нейтронографические измерения при двух разных длинах волн падающего на образец нейтронного пучка, но при одинаковых внешних условиях. В случае поликристаллических образцов такие измерения можно провести, если использовать два нейтронных дифрактометра, оперирующих с разными длинами волн. Один из дифрактометров должен иметь сравнительно короткую длину волны нейтронов, что обеспечит запись дифракционных картин в области больших векторов рассеяния и, соответственно, получение данных о параметрах кристаллической структуры. На другом дифрактометре должны быть записаны дифракционные картины в области малых векторов рассеяния, чтобы получить информацию о магнитном рассеянии.

Однако в случае монокристаллических образцов применение двух нейтронных дифрактометров не позволяет достичь необходимой для расчетов точности экспериментальных данных. Это связано с различием в юстировке монокристаллического образца на разных дифрактометрах. В мировой практике в таких случаях применяются нейтронные дифрактометры, оперирующие на нескольких длинах волн падающего нейтронного пучка, что позволяет провести измерения при одной и той же ориентации образца. Чтобы избежать перемещения дифрактометра при изменении длины волны нейтронного пучка, необходимо применение «параллельных» кристаллов, что ограничивает возможность достижения или высокого разрешения или максимальной светосилы дифрактометра.

Нами проработан иной способ получения двух длин волн падающего нейтронного пучка. Для этого необходимо провести модернизацию дифрактометра Д-3. Схема размещения оборудования, предлагаемого для формирования двух нейтронных пучков, с различной длиной волны нейтронов, показана на рисунке 1.

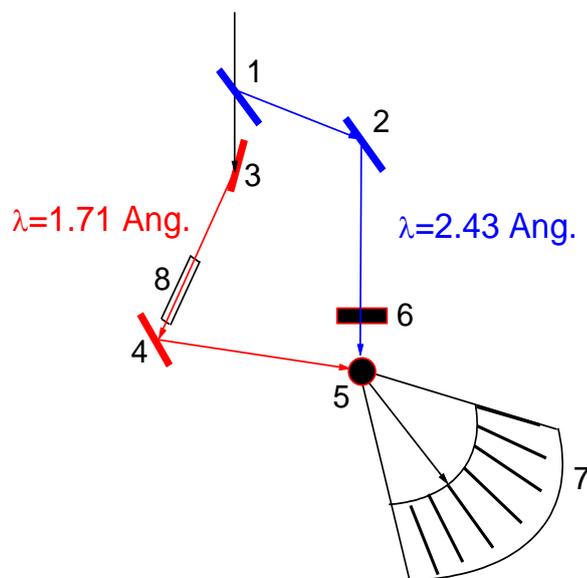


Рисунок 1- Формирование двух нейтронных пучков, различающихся по длине волны

Как видно из рисунка, формирование двух нейтронных пучков осуществляется с помощью двух пар кристаллов-монохроматоров. Монохроматор, состоящий из кристалла пирографита (1) и деформированного германия (2), формирует нейтронный поток с длиной волны, равной  $\lambda=2.43 \text{ \AA}$ . В качестве отражающей плоскости кристалла-пирографита используется плоскость (002), а плоскостью отражения германиевого кристалла - (111). Для уменьшения доли кратных длин волн в нейтронном пучке применен фильтр, составленный из кристаллов пирографита с мозаичностью около  $1^\circ$ . Применение такого фильтра толщиной 35 мм позволяет понизить долю  $\lambda/2$  и  $\lambda/3$  кратных длин волн, соответственно, в 1000 и 100 раз.

Другой нейтронный пучок (длина волны  $\lambda=1,71 \text{ \AA}$ ) формируется монохроматором, состоящего из деформированного германиевого кристалла (отражающая плоскость (111)) и другого кристалла, например, сфокусированного в вертикальной плоскости германиевого кристалла с отражающей плоскостью (531). Для достижения высокого разрешения дифрактометра предусматривается возможность установки промежуточного коллиматора 8. Для обеспечения возможности использования в позиции (4) различных кристаллов планируется их крепление в специальной гониометрической головке, которая должна также обладать возможностью поступательного перемещения между позициями (3) и (4). Технические условия на такое устройство проработаны. В настоящий момент проводится закупка комплектующих узлов.

Нейтронный пучок с  $\lambda=1,71 \text{ \AA}$  будет использоваться для нейтронографических измерений, ориентированных на определение параметров кристаллической структуры, тогда как пучок с  $\lambda=2.43 \text{ \AA}$  предназначен для измерений, ориентированных на определение магнитной структуры веществ. Реализация предложенной схемы позволит получать картины нейтронной дифракции в интервале  $q = 0.1 - 6.7 \text{ \AA}^{-1}$  и максимальном разрешении  $\Delta d/d \approx 0.5\%$  при  $q \approx 5 \text{ \AA}^{-1}$ . Такие дифракционные картины позволят провести расчеты параметров кристаллической и магнитной структуры с высокой точностью.

Такая модернизация, помимо комплементарных исследований кристаллической и магнитной структур на одном образце, позволит частично разгрузить оптимизированный под структурные измерения дифрактометр Д-7а.

Для расширения возможностей измерений на дифрактометре Д-7Б признано целесообразным и экономически выгодным приобрести одновременно и для него новую гониометрическую головку с параметрами, обеспечивающими возможность использования для головок дифрактометров Д3 и Д-7Б одной управляющей системы.

## **2.2 Развитие методов теоретического описания разрешения нейтронных дифрактометров**

Проведение модернизации нейтронных дифрактометров, выбор оптимальных условий выполнения на них конкретных экспериментов, анализ получаемых экспериментальных результатов и разработка новых вариантов конструкций этих приборов требуют развитых методик теоретического расчета их характеристик. Эта проблема осложняется тем, что разрешение дифрактометров зависит от большого числа параметров: мозаичностей монохроматоров, их размеров, коллимаций, пролетных расстояний и т.п., которые сказываются на результирующих характеристиках весьма запутанным и изменчивым образом. В результате эмпирический подход к ее решению весьма трудоемок и затратен экономически.

Задача описания разрешения нейтронных дифрактометров, в принципе, может быть решена средствами численного моделирования процессов рассеяния нейтронов с использованием метода Монте-Карло [1], но особый интерес представляет аналитический подход, т.к. он дает возможность более наглядной интерпретации получаемых эффектов и осознанного выбора оптимальных параметров дифрактометра. Наиболее просто задача аналитического описания прибора решается в пренебрежении пространственными эффектами, связанными с изменением характеристик потока по поперечному сечению в процессе его прохождения по тракту прибора, что было сделано еще в [2-4]. Однако такое

приближение не всегда оправдывается даже для дифрактометра с плоским монохроматором и совершенно не подходит для приборов с фокусирующими системами, задача которых – именно управляемое изменение пространственных характеристик потоков. Ранее нами был разработан математически корректный универсальный подход для описания нейтронных приборов, учитывающий пространственные эффекты. С его помощью удалось получить формулы, позволяющие определять параметры брэгговских пиков для дифрактометров различных конструкций, дать их геометрическую интерпретацию и выполнить их общий анализ [5-10].

Следует отметить, что, как показывает опыт, для более полного анализа разрешения прибора наиболее эффективно совместное использование аналитических и численных методов [8, 11], поскольку они используют несколько отличающиеся предположения, справедливость которых нуждается в дополнительной проверке. Так, в популярной симуляционной программе [1] для расчета разрешения дифрактометров методом Монте-Карло кристаллы-монохроматоры рассматриваются как бесконечно тонкие зеркала с конечной мозаичностью. В то же время расчеты по нашим формулам показывали, что иногда возникают случаи высокой чувствительности ширины брэгговских пиков к толщине кристаллов-монохроматоров. Целью данного исследования было, используя наши общие формулы, постараться выяснить справедливость предположений, используемых в McStas.

Согласно полученным нами формулам, плотность распределения нейтронного потока на образце  $j_S(\mathbf{k}'; \mathbf{r}') d^3k'$ , понимаемая как число нейтронов в точке образца  $\mathbf{r}'$  на единицу поперечного сечения потока в интервале волновых векторов нейтронов  $d^3k'$  в секунду, в параксиальном приближении равна:

$$j_S(\mathbf{k}'; \mathbf{r}') = j_S(\mathbf{k}_I + \mathbf{q}'; \mathbf{r}_I + \mathbf{x}') = j_0(\mathbf{k}_I) \cdot B_M(\mathbf{k}'; \mathbf{r}') \quad (1)$$

где векторы  $\mathbf{k}_R; \mathbf{k}_I$  - являются центральными волновыми векторами распределений нейтронных потоков, падающих на монохроматор и образец. При этом в силу упругого характера рассеяния и соответствующей настройки прибора подразумевается, что выполняется:

$$|\mathbf{k}_R| = k_I = 2\pi/\lambda_I.$$

Расстояние от центра монохроматора до центра образца характеризуется вектором:  $OO' = \mathbf{r}_I$ , при этом  $\mathbf{k}_I \uparrow \uparrow \mathbf{r}_I$ . Положение точек внутри монохроматора задается вектором  $\mathbf{r}$ , точек внутри образца - вектором  $\mathbf{r}'$ . Относительно центра монохроматора имеем  $\mathbf{r} \equiv \mathbf{x}$ ;  $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_I + \mathbf{x}'$ . Относительно центра образца выполняется  $\mathbf{r}' = \mathbf{x}'$ . Отклонения от центральных значений

волновых векторов нейтронов, падающих на монохроматор и образец, обозначаем как  $\mathbf{q}; \mathbf{q}'$ , соответственно, а полные значения волновых векторов этих нейтронов тогда равны:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_R + \mathbf{q}; \quad \mathbf{k}' = \mathbf{k}_I + \mathbf{q}';$$

$j_0(\mathbf{k})$  - плотность нейтронного потока на входе во внутриканальный коллиматор (или ограничитель). Поскольку на фоне других фигурирующих в формулах функций, она является медленно изменяющейся, а детектора достигнут только нейтроны с  $\mathbf{k} \approx \mathbf{k}_I$ , то в формуле (1) она положена постоянной и равной своему значению при  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_I$ .

Функция пропускания блока монохроматора  $B_M(\mathbf{k}'; \mathbf{r}')$  описывает изменение исходного нейтронного потока в процессе его подготовки к падению на образец. В параксиальном гауссовом приближении выражение для нее имеет вид:

$$B_M(\mathbf{k}'; \mathbf{r}') = B_M^0(\mathbf{k}_I) \exp\left(-\frac{1}{2}[a_{11}q_1'^2 + a_{22}q_2'^2 + 2a_{12}q_1'q_2' + 2b_1x_2'q_1' + 2b_2x_2'q_2' + d_2x_2'^2]\right) \times \exp\left(-\frac{1}{2}[a_{33}q_3'^2 + 2b_3x_3'q_3' + d_3x_3'^2]\right) \quad (2)$$

Из фигурирующих в нем коэффициентов на ширины пиков влияют только стоящие в показателе первой экспоненты, т.е.  $a_{11}, a_{12}, a_{22}, b_1, b_2, d_2$ . Поэтому остановимся здесь именно на них.

Полученные для них в [21] выражения имеют вид:

$$a_{11} = \frac{\text{tg}^2 \Theta_M}{k_I^2 Z^2} [\alpha_0^2 + 4(\eta_M^2 + \cos^2 \Theta_M \xi^2 D_M^2)] \quad (3)$$

$$a_{22} = \frac{r_I^2}{k_I^2 \tilde{W}_M^2} + \frac{1}{k_I^2 Z^2} [f_H^2 \alpha_0^2 + (\varepsilon^2 \eta_M^2 + \cos^2 \Theta_M \zeta^2 D_M^2)] \quad (4)$$

$$a_{12} = \frac{\text{tg} \Theta_M}{k_I^2 Z^2} [f_H \alpha_0^2 + 2(\varepsilon \eta_M^2 + \cos^2 \Theta_M \zeta \xi D_M^2)] \quad (5)$$

$$b_1 = \frac{1}{k_I Z^2} \left[ \frac{\text{tg} \Theta_M \alpha_0^2}{l_{FH}} + \frac{2 \text{tg} \Theta_M \eta_M^2}{l_0} - \frac{2 \text{tg} \Theta_M \cos^2 \Theta_M \xi D_M^2}{l_0 l_{FH}} \right] \quad (6)$$

$$b_2 = -\frac{r_I}{k_I \tilde{W}_M^2} + \frac{1}{k_I Z^2} \left[ \frac{f_H \alpha_0^2}{l_{FH}} + \frac{\varepsilon \eta_M^2}{l_0} - \frac{\cos^2 \Theta_M \zeta D_M^2}{l_0 l_{FH}} \right] \quad (7)$$

$$d_2 = \frac{1}{\tilde{W}_M^2} + \frac{1}{Z^2} \left[ \frac{\alpha_0^2}{l_{FH}^2} + \frac{\eta_M^2}{l_0^2} + \frac{\cos^2 \Theta_M D_M^2}{l_0^2 l_{FH}^2} \right] \quad (8)$$

где фигурируют вспомогательные величины:

$$Z^2 = \alpha_0^2 \eta_M^2 + \text{ctg}^2 \Theta_M \alpha_0^2 \frac{D_M^2}{R_H^2} + \frac{\sin^2 2\Theta_M}{\sin^2 \Theta_M} \eta_M^2 \frac{D_M^2}{l_0^2} \quad (9)$$

$$l_{FH} = R_H \sin \Theta_M ; f_H = 1 - \frac{r_I}{l_{FH}} ; \varepsilon = 1 - \frac{r_I}{l_0} ; \tilde{W}_M = W_M \sin \Theta_M ; \quad (10)$$

$$\xi = \frac{1}{l_{FH}} - \frac{1}{l_0} ; \quad \zeta = \frac{1}{l_{FH}} - \frac{1}{l_0} [1 + f_H] , \quad (11)$$

и введены обозначения:

$\Theta_M$  - брэгговский угол монохроматора;

$\alpha_0$  - внутриканальная горизонтальная коллимация;

$\eta_M$  - горизонтальная мозаичность кристалла-монохроматора;

$R_H$  - горизонтальный радиус кривизны монохроматора;

$2W_M$  - горизонтальный размер кристалла-монохроматора;

$2D_M$  - его толщина;

$r_I$  - расстояние монохроматор-образец.

Параметр  $l_0$  возник в этих формулах для описания пространственной неоднородности нейтронного потока, падающего из внутриканального коллиматора на монохроматор.

Его плотность может быть аналогично (1) выражена через плотность потока на входе во внутриканальный коллиматор как

$$j_M(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = j_0(\mathbf{k}_I) \Phi_0(\mathbf{k}, \mathbf{x}), \quad (12)$$

Фильтрационную функцию этого коллиматора в гауссовом приближении мы считаем равной [5]:

$$\Phi_0(\mathbf{k}, \mathbf{x}) = \Phi_0(\mathbf{q}, \mathbf{x}) = \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{[\mathbf{qn} - u\mathbf{xn}]^2}{k_I^2 \alpha_0^2}\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{[q_3 - ux_3]^2}{k_I^2 \beta_0^2}\right) \quad (13)$$

Здесь -  $\alpha_0, \beta_0$  - гауссовы горизонтальная и вертикальная коллимации;  $\mathbf{n}$  - единичный вектор, лежащий в горизонтальной плоскости и перпендикулярный оси коллиматора.

Без членов, содержащих коэффициенты  $u$ , выражение (13) давно используется для описания функции пропускания соллеровских коллиматоров. В этом случае, как легко заметить, во всех точках поперечного сечения потока на монохроматоре ( $x_1 = 0; x_2; x_3$ ) распределение нейтронного потока в  $\mathbf{k}$  - пространстве не зависит от координат, имея центром вектор  $\mathbf{k}_I$  и дисперсии горизонтального и вертикального угловых отклонений  $\alpha_0, \beta_0$ . Формула (13) является обобщением этого случая, включая возможность линейного изменения центров такого распределения  $\mathbf{k}_C = \mathbf{k}_I + \mathbf{q}_C$  по поперечному сечению  $x_1 = 0$ , в точках которого  $\mathbf{q}_C = u\mathbf{x}$ .

Удобно также представить:

$$u = k_I / l_0. \quad (14)$$

Необходимость введения членов, содержащих  $u$  в (13), может возникнуть, например, при учете естественной сепарации нейтронного потока в канале (рассмотрена в [5]), тогда параметр  $l_0$  будет иметь смысл длины пролетной базы этого ограничителя. Формулы (13)-(14) можно применять [5] также для описания радиальных расходящихся и сходящегося коллиматоров (в последнем случае формально  $l_0 < 0$ ). Отметим, что (13) можно использовать и в случае узкого вертикального щелевого источника. Тогда  $l_0$  будет указывать расстояние от монохроматора до щели, а  $\alpha_0$  - горизонтальную апертуру щели. Для перехода от приведенных нами выше общих выражений (3)-(11) к случаю соллеровского коллиматора достаточно рассмотреть предел  $l_0 \rightarrow \infty$ .

В формулах (3)-(11) обращает на себя внимание, что толщина монохроматора непосредственно входит в эти выражения, причем с разными коэффициентами, так что исключить ее какой-либо перенормировкой других величин и перейти тем самым к рассмотрению эффективного бесконечно тонкого кристалло, вообще говоря, нельзя. И только в весьма важном, но частном случае, когда распределение в  $\mathbf{k}$ -пространстве потока нейтронов, падающего на монохроматор, не зависит от координат точки поперечного сечения пучка, выражения (3)-(11) замечательно упрощаются. Этот случай отвечает предельному переходу в полученных выше формулах  $l_0 \rightarrow \infty$ .

Тогда, как нетрудно видеть:

$$\varepsilon = 1; \quad \zeta = \xi = 1/l_{FH} \quad (15)$$

и после простых преобразований:

$$Z^2 = \alpha_0^2 \eta_e^2 \quad (16)$$

$$a_{11} = \frac{\text{tg}^2 \Theta_M}{k_I^2} \left( \frac{1}{\eta_e^2} + \frac{4}{\alpha_0^2} \right) \quad (17)$$

$$a_{22} = \frac{1}{k_I^2 \alpha_1^2} + \frac{1}{k_I^2} \left( \frac{f_H^2}{\eta_e^2} + \frac{1}{\alpha_0^2} \right) \quad (18)$$

$$a_{12} = \frac{\text{tg} \Theta_M}{k_I^2} \left( \frac{f_H}{\eta_e^2} + \frac{2}{\alpha_0^2} \right) \quad (19)$$

$$b_1 = \frac{1}{k_I} \frac{\text{tg} \Theta_M}{l_{FH} \eta_e^2} \quad (20)$$

$$b_2 = -\frac{1}{r_I k_I \alpha_1^2} + \frac{f_H}{k_I l_{FH} \eta_e^2} \quad (21)$$

$$d_2 = \frac{1}{r_I^2 \alpha_1^2} + \frac{1}{l_{FH}^2 \eta_e^2} \quad (22)$$

где

$$\eta_e^2 = \eta_M^2 + \text{ctg}^2 \Theta_M \cdot \delta_M^2 \quad (23)$$

$$\delta_M = D_M / R_H \quad (24)$$

$$\alpha_1 = \frac{W_M \sin \Theta_M}{r_I} \quad (25)$$

Мы видим, что произошло качественное упрощение формул (3)-(11), связанное с возникшей возможностью введения эффективной мозаичности  $\eta_e$ , в которую вносит вклад толщина монохроматора, не проявляясь больше в (17) – (22) через иные параметры. Однако еще раз подчеркнем, что, как видно из наших формул, это справедливо только при постоянстве распределения в  $\mathbf{k}$ -пространстве падающего на монохроматор потока по поперечному сечению. Например, при установленном перед ним соллеровском коллиматоре. Но это условие вовсе не всегда справедливо и очевидно нарушается для второго кристалла в случае двойного фокусирующего монохроматора. Таким образом, мы аналитически показали, что только в случае, описываемом выражениями (16)-(25), принятое в симуляционной программе [1] рассмотрение кристаллов-монохроматоров как бесконечно тонких зеркал с конечной мозаичностью является оправданным. Отметим, что формула (23) наглядно объясняет проявляющуюся иногда при расчетах высокую чувствительность параметров брэгговских пиков к толщине кристалла-монохроматора. Хорошо видно, что несмотря на явную малость величины  $\delta_M$  она входит в выражение (23) с усиливающим множителем  $\text{ctg}^2 \Theta_M$ , который в случае достаточно малых брэгговских углов монохроматора, используемых для увеличения его отражательной способности, может достигать больших

величин. Например, если в качестве монохроматора используется пирографит, то типичное значение  $\Theta_M = 13^\circ$ . Легко видеть, что тогда  $\text{ctg}^2 \Theta_M \approx 20$ .

Развитые нами методы и полученные формулы, а также симуляционные расчеты с использованием метода Монте-Карло регулярно используются в НМК ИФМ УрО РАН для оценки перспективности установки на нейтронные дифрактометры новых коллиматоров, кристаллов-монохроматоров, перехода на другую длину волны и т.п. в связи с требованиями конкретных экспериментов. Это дает значительную экономию времени и материальных ресурсов.

### **3 Проведение патентных исследований**

В ходе выполнения 1-ого этапа Государственного контракта в соответствии с Техническим заданием и Календарным планом проведены патентные исследования в объеме тематического поиска по теме: “Исследование радиационно-индуцированной модификации нанокристаллической структуры и выделений наночастиц в перспективных для практического использования конструкционных и функциональных материалах (в исходном и разупорядоченном быстрыми нейтронами состояниях) на УСУ «Исследовательский водородный атомный реактор ИВВ-2М, рег.№ 01-34 (Нейтронный материаловедческий комплекс Института физики металлов УрО РАН)», ИВВ-2М (НМК ИФМ)”. Результаты оформлены в виде отдельного Отчета о патентных исследованиях.

## 4 Синтез и аттестация образцов для научных исследований

### 4.1 Соединения с гигантским магнитокалорическим эффектом

В рамках работы по проекту были синтезированы поликристаллические образцы соединений типа  $R_5Pd_2$  ( $R=Tb, Ho$ ). На рисунке 2 представлена фазовая диаграмма бинарной системы Ho-Pd [12].

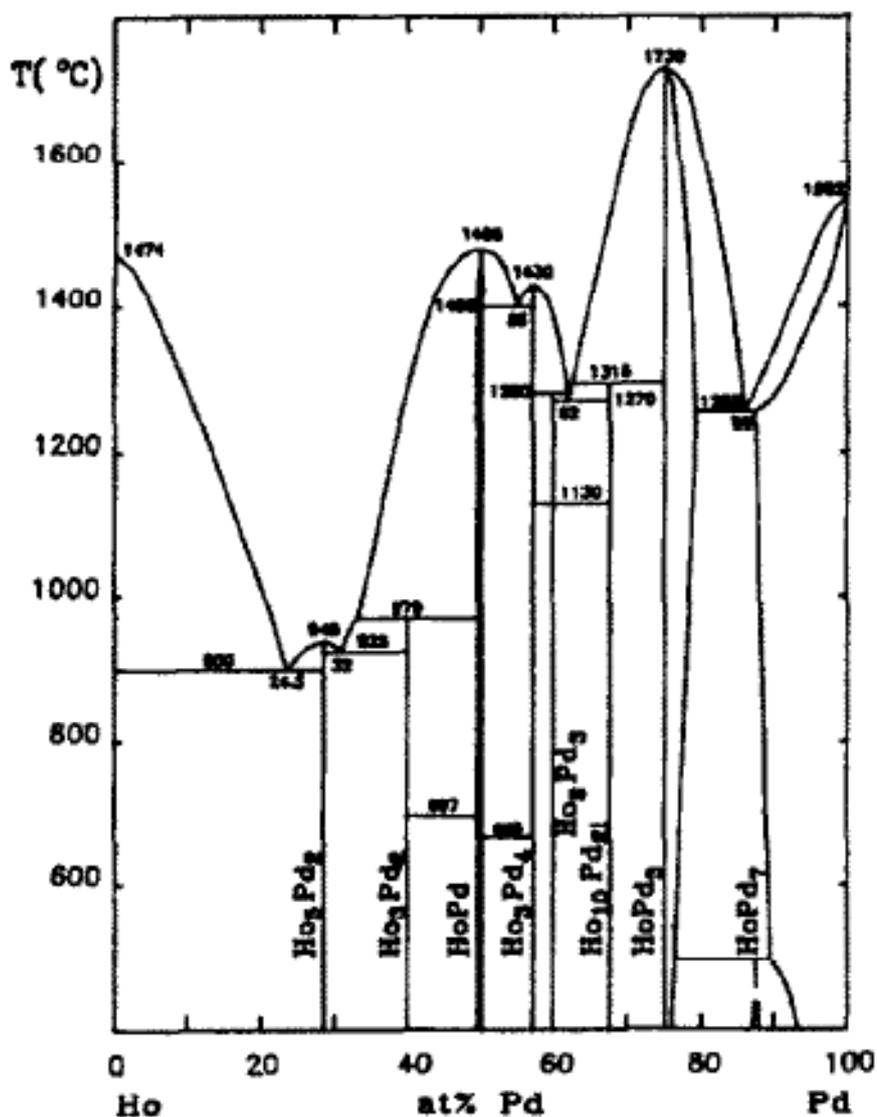


Рисунок 2- Фазовая диаграмма системы Ho-Pd. [1]

Из рисунка видно, что соединение  $Ho_5Pd_2$  обладает наибольшим содержанием редкой земли в ряде Ho-Pd. Данное соединение образуется при конгруэнтном плавлении гольмия и палладия, взятых в соотношении Pd - 20.99 ат. % и Ho - 79.01 ат. %. Получившееся соединение обладает кубической гранецентрированной решёткой (пространственная группа –  $Fd\bar{3}m$ ) и имеет 68 атомов Ho и 28 атомов Pd на одну элементарную ячейку, согласно данным работы [13]. Таким образом, корректная стехиометрия для данного соединения –

$\text{Ho}_{4.857}\text{Pd}_2$ . Тем не менее, следуя сложившейся традиции, мы будем называть это соединение привычным образом -  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ . Приведенные выше рассуждения в той же мере относятся и к соединению  $\text{Tb}_5\text{Pd}_2$ , изоструктурному к  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ . Для синтеза образца  $\text{Tb}_5\text{Pd}_2$  необходимо следующие прекурсоры: Pd - 21.61 ат. % и Ho - 79.01 ат. %.

Для синтеза поликристаллических образцов соединений  $\text{R}_5\text{Pd}_2$  [R=Tb, Ho] использовались следующие компоненты: редкоземельные металлы марки РЗМ-1 с чистотой не хуже 99,8% и палладий с содержанием посторонних примесей не более 0,01%. Для получения образцов использовался метод плавки в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном поддоне в атмосфере гелия. Для достижения однородности слитков образцы переворачивались и переплавлялись по 3-4 раза. Ввиду сильного испарения редкоземельного компонента, навеска РЗМ бралась с избытком. При получении каждого состава этой системы добавка редкоземельного компонента подбиралась эмпирическим путем и составляла примерно 1 вес. % от массы редкоземельного элемента. Фазовый состав после плавки контролировался металлографическим способом. Дополнительная аттестация образцов осуществлялась методом рентгеноструктурного анализа при помощи установки ДРОН-5. На рисунке 3 представлены дифрактограммы соединений  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  и  $\text{Tb}_5\text{Pd}_2$ . Полученные дифрактограммы были проанализированы при помощи метода полнопрофильного анализа, имплементированного в программный пакет Fullprof [14]. Анализ показал, что на дифрактограммах отсутствуют видимые рефлексы от посторонних фаз и примесей. Результаты уточнения кристаллической структуры синтезированных соединений приведены в таблице 1 и хорошо согласуются с данными, опубликованными в работе [13]. Таким образом, синтезированные образцы готовы к проведению измерений физических свойств.

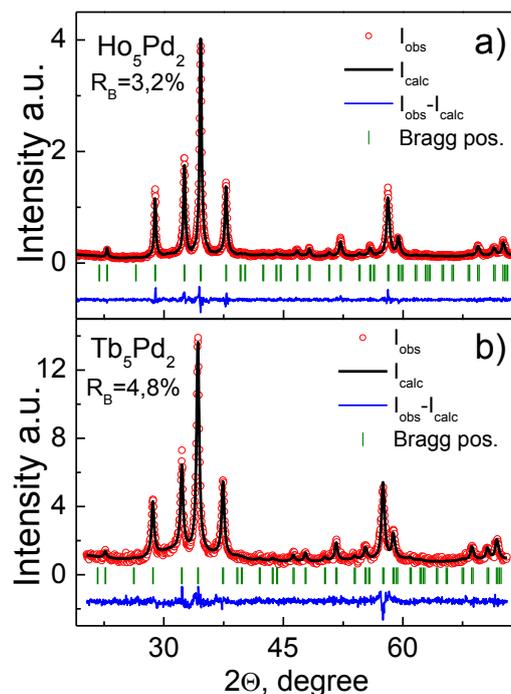


Рисунок 3- Рентгеновские наблюдаемые (кружки) и вычисленные профили (линии через кружки) для а)  $Tb_5Pd_2$ , б)  $Ho_5Pd_2$ . Нижняя кривая суть разность наблюдаемых и вычисленных профилей и малые вертикальные линии указывают угловые положения разрешенных брегговских рефлексов.

Таблица 1-Параметры кристаллической структуры соединений  $R_5Pd_2$

Атом (Викоффская позиция)	$x(\text{\AA})$	$y(\text{\AA})$	$z(\text{\AA})$	Заселённость позиции ( $\Delta V$ )
Tb_1(48f)	0.8116(4)	0.125	0.125	1
Tb_2(32e)	0.0276(4)	0.0276(4)	0.0276(4)	0.333
Pd_3(32e)	0.2239(3)	0.2239(3)	0.2239(3)	0.583
Tb_3(32e)	0.1700(13)	0.1700(13)	0.1700(13)	0.083
Параметр ячейки: $a = 13.4667 \pm 0.0009$				
Соединение $Tb_5Pd_2$ : R-фактор профиля модели кристаллической структуры $R_B = 3.2\%$ , параметр сходства модельного и экспериментального профилей $\chi = 1.68$ .				
Атом (Викоффская позиция)	$x(\text{\AA})$	$y(\text{\AA})$	$z(\text{\AA})$	Заселённость позиции ( $\Delta V$ )
Ho_1(48f)	0.8116(4)	0.125	0.125	1
Ho_2(32e)	0.0267(6)	0.0267(6)	0.0267(6)	0.333
Pd_3(32e)	0.2250(5)	0.2250(5)	0.2250(5)	0.583
Ho_3(32e)	0.1729(21)	0.1729(21)	0.1729(21)	0.083
Параметр ячейки: $a = 13.5973 \pm 0.0022$				
Соединение $Ho_5Pd_2$ : R-фактор профиля модели кристаллической структуры $R_B = 4.8\%$ параметр сходства модельного и экспериментального профилей $\chi = 1.27$ .				

## 4.2 Твердые электролиты на основе фосфатов, алюминатов, ферратов щелочных металлов

В течение отчётного периода проведён синтез твёрдых электролитов  $\text{Rb}_{2-2x}\text{Al}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 0.20$ ),  $\text{RbFeO}_2$  и  $\text{RbGaO}_2$  твердофазным методом и измерена их электропроводность на переменном токе в интервале температур 300-750°C.

Исходными компонентами для синтеза исследованных материалов служили  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) и  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Требуемые количества исходных компонентов тщательно перемешивали совместным перетиранием в агатовой ступке в среде бензола, после чего полученные смеси сушили, а затем спекали в алундовых тиглях в несколько стадий. После каждой стадии спекания реакционные смеси гомогенизировали, взвешивали и сопоставляли фактическое изменение массы с расчётным. Для завершения фазообразования смеси выдерживали в течение 20-24 часов при 1000°C. Контроль однофазности образцов осуществляли рентгенографически.

Синтезированные вещества измельчали, из порошка прессовали образцы в виде брусков размером 30x4x4мм, которые спекали при 1100-1200°C. Спекание таблеток проводили в засыпке из порошка того же состава для предотвращения неконтролируемых потерь оксидных соединений щелочных металлов вследствие летучести последних при высоких температурах. Полученным образцам придавали правильную геометрическую форму, на торцы наносили серебряные электроды термохимическим методом и измеряли электропроводность.

Измерение общей электропроводности осуществляли контактным методом с помощью моста переменного тока Р 5083 в диапазоне частот  $10^2$ - $10^5$  Гц. Сопротивление образцов определяли экстраполяцией высокочастотного участка годографа импеданса на ось активных сопротивлений. Электронную проводимость оценивали поляризационным методом с блокирующими платиновыми электродами при напряжении постоянного тока 20-50 мВ.

В результате установлено, что в  $\text{RbGaO}_2$  и твёрдых растворах на основе  $\text{RbAlO}_2$   $\text{Rb}_{2-2x}\text{Al}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$  проводимость носит ионный характер, электронная составляющая в исследованном интервале температур не превышает долей процента общей электропроводности (рисунок 4).

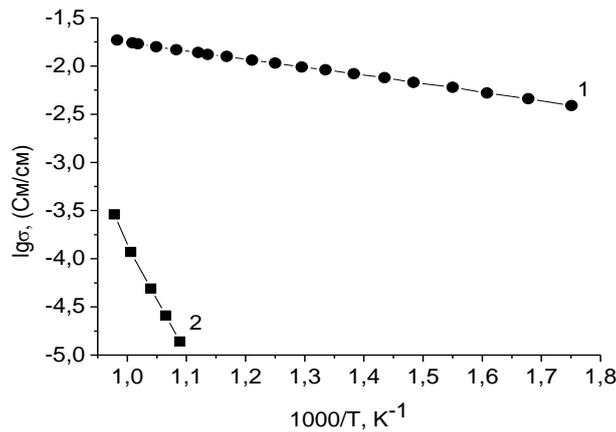


Рисунок 4 - Температурные зависимости общей (1) и электронной (2) удельной электропроводности твёрдого электролита  $\text{Rb}_{1,85}\text{Al}_{1,925}\text{V}_{0,075}\text{O}_4$  ( $\text{Cm}=\text{Oм}^{-1}$ )

Электропроводность  $\text{RbAlO}_2$  в отсутствие добавок составляет  $\sim 3,2 \times 10^{-3} - 10^{-4} \text{ Cm} \cdot \text{cm}^{-1}$  и резко возрастает при введении добавки ванадия (рисунок 5) вследствие образования вакансий в подрешётке рубидия.

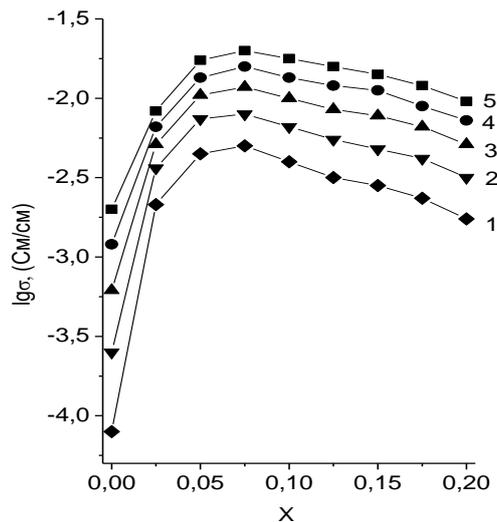


Рисунок 5- Изотермы удельной электропроводности твёрдых электролитов в системе  $\text{Rb}_{2-2x}\text{Al}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$ . 1 – 300; 2 – 400; 3 – 500; 4 – 600; 5 – 700°C

Максимальные значения электропроводности составляют  $\sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ Cm} \cdot \text{cm}^{-1}$  при 300°C,  $\sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ Cm} \cdot \text{cm}^{-1}$  при 700°C и наблюдаются при  $x = 0,075$ . При бóльших содержаниях добавки проводимость медленно снижается в пределах однофазной области, по-видимому, в результате образования ассоциатов дефектов, в которых рубидиевые вакансии имеют малую подвижность.

Электропроводность  $\text{RbFeO}_2$  носит смешанный ионно-электронный характер, причём ионная составляющая обусловлена движением катионов  $\text{Rb}^+$ , а электронная – присутствием железа в разных степенях окисления. В отсутствие добавок в  $\text{RbFeO}_2$  величины ионной и

электронной составляющих сопоставимы. На рисунке 6 приведена температурная зависимость рубидий-катионной проводимости  $\text{RbFeO}_2$ .

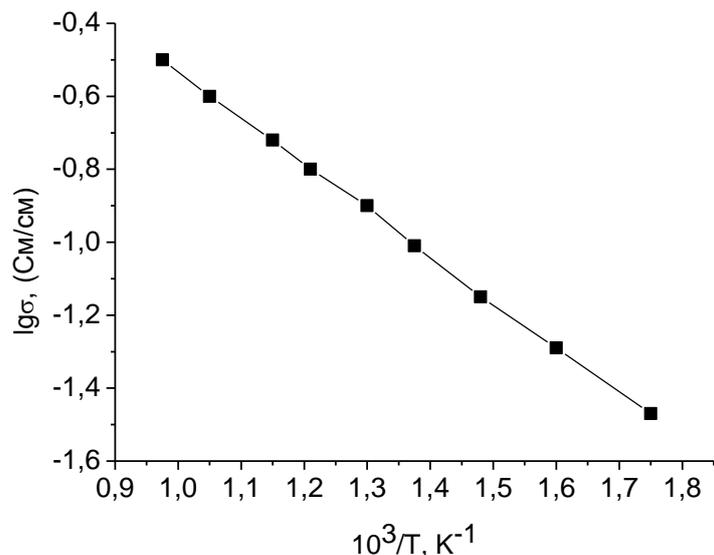


Рисунок 6- Температурная зависимость ионной составляющей проводимости  $\text{RbFeO}_2$ .

В исследованном интервале температур ионная проводимость феррита рубидия составляет  $3,2 \times 10^{-2} - 3 \times 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Высокая ионная проводимость феррита рубидия объясняется особенностями его кристаллической структуры, которая характеризуется разупорядоченностью катионной подрешётки.

В литературе отсутствуют данные об электропроводности и полиморфизме  $\text{RbGaO}_2$ . Данные ДТА и ДСК дают основание предполагать наличие в галлате рубидия структурного фазового перехода при  $530^\circ\text{C}$ . Результаты измерения электропроводности  $\text{RbGaO}_2$  подтверждают это предположение: на зависимости  $\lg\sigma - 1/T$  рассматриваемого соединения скачок проводимости отсутствует, но имеется излом с уменьшением энергии активации в высокотемпературной области (рисунок 7).

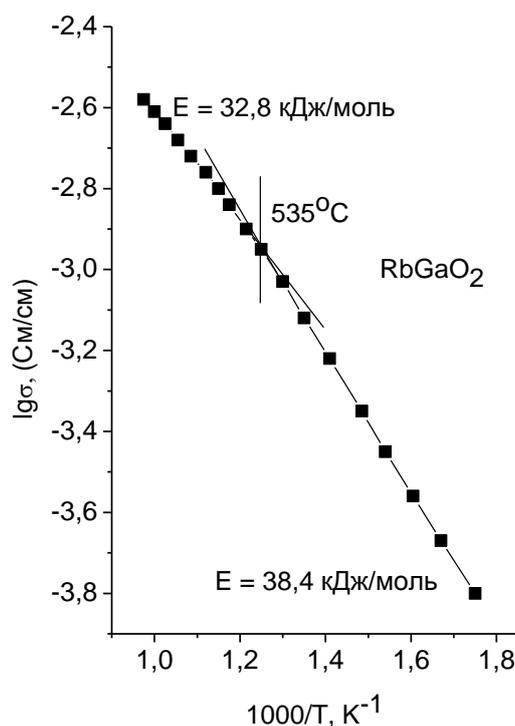


Рисунок 7- Температурная зависимость удельной электропроводности RbGaO<sub>2</sub>

Это говорит о том, что высокотемпературная форма галлата рубидия не характеризуется структурной разупорядоченностью рубидиевой подрешётки. В пользу этого говорят и заметно более низкие по сравнению с RbFeO<sub>2</sub> значения ионной проводимости.

#### 4.3 Ферротороидальные мультиферроики системы соединений Li(Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>)PO<sub>4</sub>

Поликристаллические порошки LiNiPO<sub>4</sub> со структурой оливина были получены по стандартной керамической методике согласно реакции  $2\text{NiO} + 2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{LiNiPO}_4 + 4\text{NH}_3\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ . В качестве исходных реагентов были использованы Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NiO, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (квалификация о.с.ч.). Отжиг проводили в 2 этапа: 12 часов при температуре 375°C и 24 часа при температуре 800°C. Получены образцы литий-никелевого фосфата ярко желтого цвета.

Твердые растворы LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>PO<sub>4</sub> (x<sub>1</sub>=0,9, y<sub>1</sub>=0,1; x<sub>2</sub>=0,1, y<sub>2</sub>=0,9) были получены методом Печини. Кристаллогидраты CH<sub>3</sub>COOLi·2H<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ni·4H<sub>2</sub>O и однозамещенный фосфат аммония NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> растворили в азотной кислоте, затем добавили лимонную кислоту и этиленгликоль. Полученный раствор упарили до получения резиноподобного прекурсора, который был отожжен при температуре 800°C. Образец с 10% содержанием никеля имеет светло-фиолетовую окраску, а с 10 % содержанием кобальта - бледно-зеленую.

Рентгенограммы полученных образцов приведены на рисунке 8. Кристаллическая структура орторомбическая, пространственная группа  $Pnma$ .

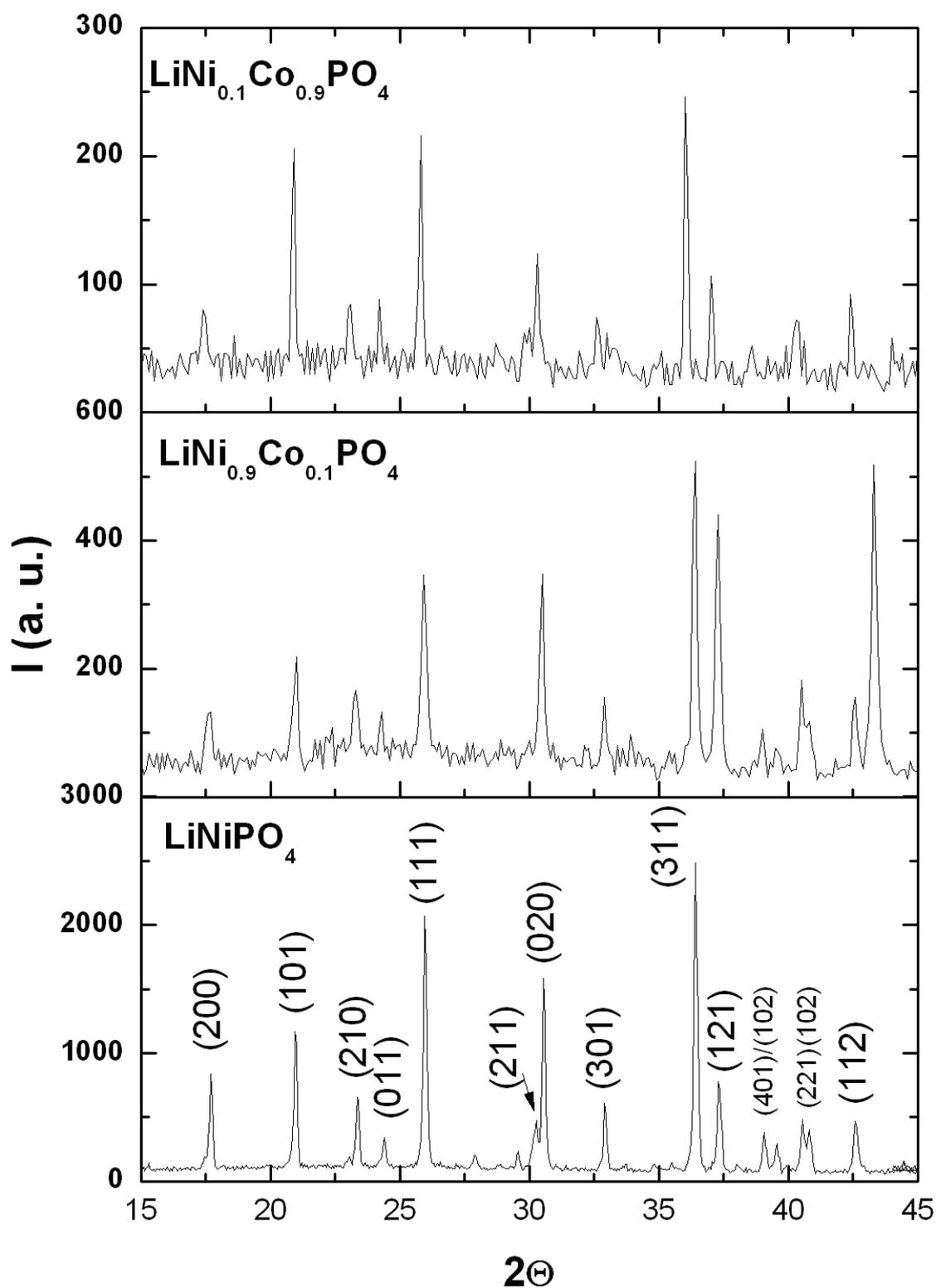


Рисунок 8- Рентгенограммы образцов

Магнитные свойства полученных твердых растворов изучали на вибрационном магнитометре VSM-5T (Cryogenic Ltd.). Температурные зависимости магнитной восприимчивости в низкотемпературной области для чистого литий-никелевого фосфата и с

10% содержанием кобальта приведены на рисунке 9. При температуре около 20К на обеих кривых имеется пик, свидетельствующий об антиферромагнитном переходе. Выше температуры перехода ( $T_N$ ) магнитные свойства хорошо описываются законом Кюри-Вейсса.

Синтезированные образцы являются достаточно качественными. Их структура и магнитные свойства близки к свойствам соответствующих соединений известным из научной литературы. Масса синтезированных образцов достаточна для нейтрон-дифракционных исследований.

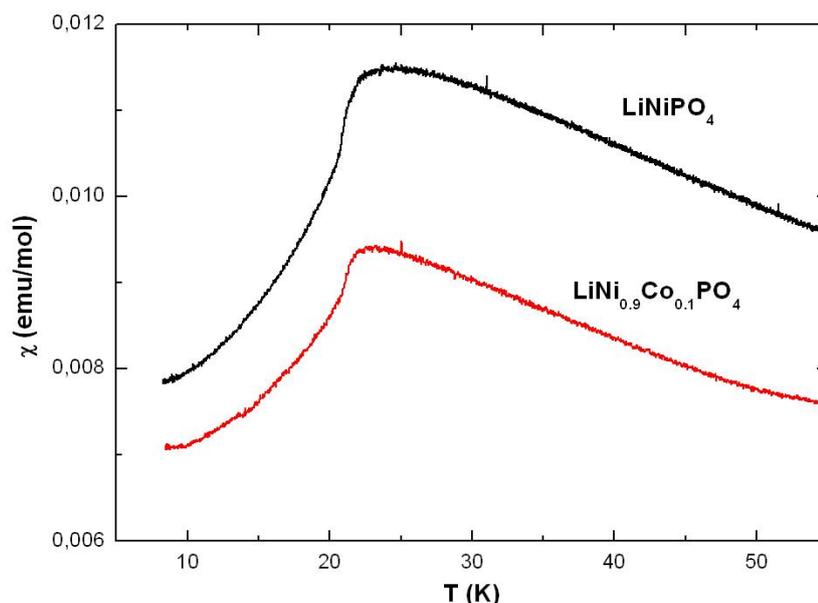


Рисунок 9 - Температурные зависимости магнитной восприимчивости в низкотемпературной области для чистого литий-никелевого фосфата и с 10% содержанием кобальта

#### 4.4 Соединения $Tb(Ni_xMn_{1-x})_2Si_2$ и $Tb(Ni_xMn_{1-x})_2Ge_2$

Для наших исследований магнитного перехода от соизмеримой структуры к амплитудно-модулированной фазе мы синтезировали следующие образцы:

$Tb(Ni_{1-x}Mn_x)_2Si_2$  с  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  и  $1.0$ , а также образцы

$Tb(Ni_{1-x}Mn_x)_2Ge_2$  с  $x = 0, 0.05$ , и  $0.1$ .

Образцы в виде слитков были выплавлены индукционным плавлением исходных компонент в среде аргона. Чистота исходных компонент была не ниже 99.9 %. Масса каждого слитка составляла 50 г. После плавки слитки прошли гомогенизирующий отжиг в вакууме при 1173 К в течение одной недели. Затем слитки были разделены на две части: 15 грамм образца для магнитных измерений и 25 грамм образца для рентгено- и нейтронографических исследований.

Проведенная нами металлографическая аттестация и с помощью дифракции нейтронов показала, что образцы имеют главную фазу как кристаллическую структуру типа  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  (пространственная группа  $I 4/mmm$ ). Атомы Tb b Si(Ge) занимают позицию  $2a$  и  $4e$ , соответственно. Атомы Mn расположены в узлах  $4d$ . Содержание примесной фазы не превышает 5 %.

Полученные образцы полностью пригодны для исследований магнитного перехода от соизмеримой структуры к амплитудно-модулированной фазе.

#### **4.5 Сорбенты для очистки жидкометаллического теплоносителя от кислорода и йода**

Высокие температуры и радиационные поля в активной зоне быстрого реактора предъявляют повышенные требования к конструкционным материалам и содержанию примесей кислорода, азота, водорода, кремния и др. в натриевом теплоносителе. Наиболее жесткие требования предъявляются к содержанию кислорода –  $2 \text{ млн}^{-1}$ . Кислород присутствует в натрии в виде окиси  $\text{Na}_2\text{O}$ , которая, вступая в химические реакции с конструкционными материалами, приводит к коррозии. Для чистки теплоносителя от кислорода используют так называемые холодные ловушки. Натрий выводится из петли, поступает в охлаждаемый отстойник, зону окончательного охлаждения и, наконец, проходит через фильтр. Этот метод характеризуется малыми скоростями теплоносителя, большими проходными сечениями, значительными перепадами температур, наличием разветвлённых массообменных поверхностей. Температура теплоносителя на выходе из ловушки составляет  $120\text{-}150^\circ\text{C}$ .

В настоящее время разрабатывается метод очистки натрия от кислорода с помощью высокотемпературного сорбента, помещаемого внутрь контура теплоносителя. Метод является более технологичным и более экономичным. Сорбент разрабатывается в Производственно-научной фирме «Термоксид», являющейся мировым лидером в промышленном производстве сферогранулированных неорганических сорбентов на основе труднорастворимых соединений циркония, титана и олова.

Кроме того, в «Термоксиде» будут проводиться работы по созданию сорбента для выведения йода и радиоактивных инертных газов из теплоносителя первого контура АЭС, образующегося в процессе ядерной реакции деления. В качестве материалов для получения сорбентов используются твердые растворы оксидов циркония и алюминия.

Получение новых результатов об особенностях атомной и надатомной структуры сорбентов на основе оксидов циркония является важной и актуальной задачей.

Диоксид циркония широко используется в практике в качестве адсорбентов, катализаторов, компонента керамики, эмалей, стекол, защитных покрытий и пр. Методам синтеза материалов на основе двуоксида циркония и исследованию их свойств посвящено значительное количество работ, ссылки на которые можно найти, например, в [15, 16]. Как правило, оксид циркония  $ZrO_2$  имеет моноклинную решетку с пространственной группой  $P2_1/c$  при комнатной температуре. При повышении температуры происходят структурные переходы в тетрагональную  $P4_2/nmc$  (около 1445 К) и кубическую  $Fm\bar{3}m$  (начиная примерно с 2620 К и вплоть до точки плавления, 2983 К) фазы [17]. При давлении 3,5 ГПа наблюдается переход в орторомбическую структуру  $Pbca$  при 293 К [18].

Высокотемпературные фазы  $ZrO_2$  могут быть получены при комнатной температуре путем создания вакансий в анионной подрешетке диоксида растворением окислов алюминия, кальция, иттрия, магния и др. [15, 16, 19, 20]. Вид и концентрация модифицирующих добавок, а также метод синтеза, сдвигают температурный интервал существования высокотемпературных фаз в широких пределах. Для низкотемпературного синтеза твердых растворов применяют совместное осаждение гидроксидов металлов с последующей сушкой геля и отжигом материала [4]. В последнее время все большее распространение находит золь-гель процесс получения оксидов на основе циркония [21]. Золь-гель метод за счет регулирования процессов гидролиза, полимеризации и оксаляции ионов металлов в водном растворе и последующего гелирования капель золя и сушки гель-сфер позволяет получать материалы с воспроизводимыми свойствами и однородным распределением компонентов в виде сферических механически прочных гранул заданного состава и размера [22].

Образец твердых растворов оксидов  $ZrO_2-Al_2O_3$  с содержанием 20 мольных процентов оксида алюминия был синтезирован золь-гель методом в фирме «Термоксид». Исходный золь гидроксида циркония был получен электролизом раствора хлорида циркония, содержащего необходимое количество хлорида алюминия, в бездиафрагменном электролизе: концентрация циркония 1,5 моль/л, концентрация хлоридов 0,52-0,55 моль/л, значение pH = 1,9-2,1, атомное отношение Cl/Zr = 0,35-0,37. Золь капельно диспергировали в 5% раствор аммиака для формирования гель-сфер. Гель-сферы отмывали от электролитов и сушили при 150°C до постоянной массы. Гранулы ксерогеля сушили при 100°C в течение 8 часов. По внешнему виду они представляли собой сферические частицы белого цвета размером примерно 0,5 мм.

Для исследования были приготовлены три образца сорбентов  $ZrO_2-Al_2O_3$ , отожженных при температурах 450, 600 и 950°C. Аттестация образцов проводилась с помощью рентгеновского и нейтронографического анализа. Рентгеноструктурные измерения проводились на дифрактометре ДРОН-УМ1 с использованием  $CuK_{\alpha}$ -излучения в геометрии

на отражение. Нейтронограммы получены с помощью дифрактометра Д2 (длина волны нейтронов  $\lambda = 0.1805$  нм) на реакторе ИВВ–2М (г. Заречный Свердловской обл.). Образцы помещались в тонкостенный контейнер высотой 50 мм и внутренним диаметром 7 мм. Проведенный анализ показал, что данные образцы пригодны для изучения особенностей их атомной и надатомной структуры.

#### 4.6 Системы с аномальным типом спаривания электронов

Для исследований предполагается использовать следующие образцы.

- Монокристаллические образцы железо-содержащих слоистых соединений  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  ( $x = 0.218, 0.356, 0.531$ ),  $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$  ( $x = 0, 0.2$ ),  $CaFe_{2-x}Co_xAs_2$  ( $x = 0, 0.2$ ),  $SrFe_2As_2$ ,  $EuFe_2As_2$ . Синтез проведен методом кристаллизации в FeAs флюсе. Характерные размеры образцов  $3*5*0,1$  мм<sup>3</sup>. Измерения структуры, сверхпроводящих и нормальных свойств показали хорошее совпадение с литературными данными.
- Поликристаллические образцы  $LaPt_4Ge_{12}$ ,  $Sc_5Ir_4Si_{10}$ . Синтез проведен методом дуговой плавки, содержание примесных фаз не превышает 10%. Измерения сверхпроводящих и нормальных свойств показали хорошее совпадение с литературными данными.
- Поликристаллические образцы  $LaRu_3Si_2$ . Синтез проведен методом дуговой плавки, содержание примесных фаз не превышает 10%. Измерения сверхпроводящих и нормальных свойств показали хорошее совпадение с литературными данными.
- Поли- и монокристаллические образцы  $YNi_2B_2C$ . Синтез поликристаллических образцов проведен методом дуговой плавки, измерения сверхпроводящих и нормальных свойств показали хорошее совпадение с литературными данными. Синтез монокристаллов проводится в настоящее время.

Таким образом, требуемые образцы хорошего качества к исследованиям влияния облучения быстрыми нейтронами готовы.

#### 4.7 Fe-Ni сплавы

Для исследований были взяты образцы чистого и легированного бором и углеродом никеля. Использовали приготовленные зонной плавкой высокочистые монокристаллы никеля. После нарезки и прокатки проводили рекристаллизацию при 873 К. После рекристаллизации часть образцов прокатывали в валках при комнатной температуре. Для исследований был взят чистый никель в трех состояниях:

- деформированный прокаткой в интервале степени деформации 10 - 90 %;
- деформированный и отожженный при 450 К для удаления деформационных вакансий при сохранении дислокационной структуры;

- рекристаллизованный при 873 К после деформации.

Методом электронно-лучевой зонной плавки в вакууме были получены монокристаллы никеля высокой чистоты с отношением электросопротивлений  $\rho(300 \text{ K}) / \rho(4.2 \text{ K}) \sim 300$ . Как показано в работе [23], в результате двукратного прохода зонной плавки происходит очистка как от металлических примесей, так и от примесей внедрения. Исследование газовой выделения из никеля при такой плавке показало, что основными компонентами остаточных газов, выделяющихся из никеля, являются водород, пары воды, азот и монооксид углерода.

Используя электролитический никель типа Н-0 и многократные проходы зонной плавки, были получены монокристаллы никеля с отношением электросопротивлений на уровне 800-1000.

Таблица 2- Химический состав образцов никеля и его сплавов (массовые доли).

Легировующий элемент	Обозначения образцов				
	Н-0	Н-1	Н-В (Н-0+В)	Н-С (Н-1+С)	Н-ВС (Н-1+В+С)
Co	0,005	0.100	0,005	0.100	0.100
Fe	0,002	0.010	0.120	0.100	0.110
C	0,005	0.010	0,005	0.018	0.017
Mg	0,001	0.001	0,001	0.001	0.001
Al	0,001	-	0,001	-	-
Si	0,001	0.002	0,001	0.002	0.002
P	0,001	0.001	0,001	0.001	0.001
S	0,001	0.001	0,001	0.001	0.001
Mn	0,001	-	0,001		-
Cu	0.001	0.020	0.001	0.020	0.020
Zn	0.0005	0.0010	0.0005	0.0010	0.0010
As	0.0005	0.0010	0.0005	0.0010	0.0010
Cd	0,0003	0.0010	0,0003	0.0010	0.0010
Sn	0,0003	0.0010	0,0003	0.0010	0.0010
Sb	0,0003	0.0010	0,0003	0.0010	0.0010
Pb	0,0003	0.0010	0,0003	0.0010	0.0010
B	-	-	0.008		0.007

Для легирования никеля бором и углеродом проводили вакуумный переплав никеля марок Н-0 и Н-1 с добавками карбида и бориды железа. В таблице 2 указан химический состав полученных сплавов. На рисунке 10 приведена фазовая диаграмма системы Ni-B. (с содержанием бора 0-20 вес.%) [24]. Эта диаграмма может рассматриваться как ориентировочная. В и Ni неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии. Рентгеноструктурным анализом установлено, что при кристаллизации образуется сложная система с четырьмя промежуточными фазами ( $\text{Ni}_3\text{B}$ ,  $\text{Ni}_2\text{B}$ ,  $\text{Ni}_3\text{B}_2$  и  $\text{NiB}$ ). Область

существования Ni<sub>3</sub>B - 6-7 вес.% Ni (на диаграмме не отмечено). Растворимость бора в никеле очень мала и литературные данные о растворимости отсутствуют.

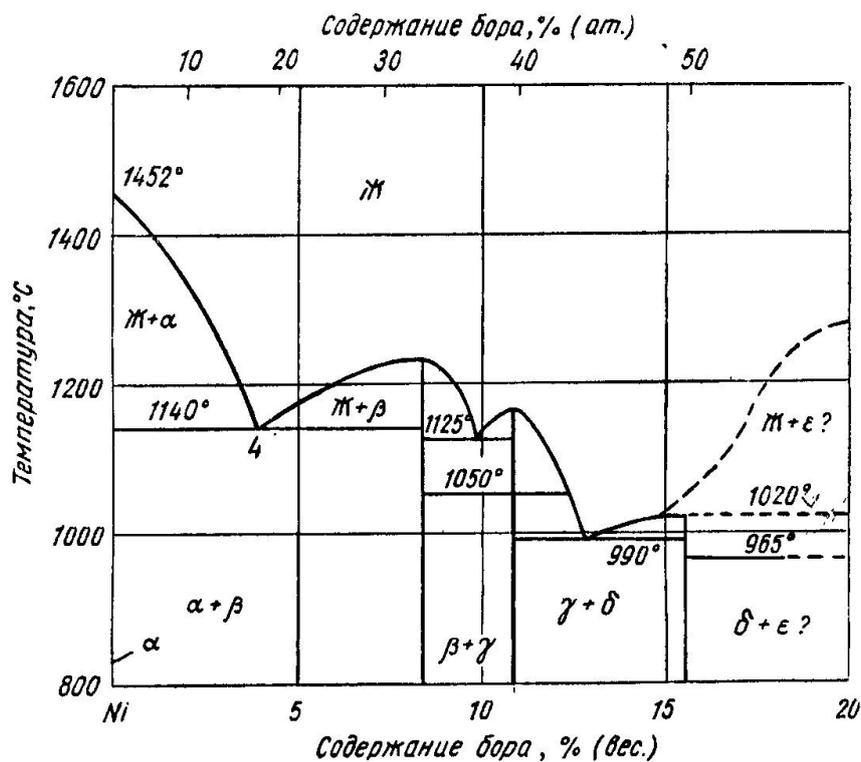


Рисунок 10- Фазовая диаграмма системы Ni-B [13]

На рисунке 11 приведена начальная часть фазовой диаграммы системы Ni-C при концентрации углерода до 4 вес. %.



Рисунок 11- Фазовая диаграмма системы Ni-C [13]

Диаграмму состояния системы никель-углерод неоднократно исследовали, однако и на сегодня она изучена далеко не достаточно. Из приведенной диаграммы следует, что в изученных пределах система никель-углерод является эвтектической, причем эвтектика образуется между предельным твердым раствором углерода в никеле и графитом. Графит появляется при распаде соединения  $Ni_3C$ , неустойчивого ниже  $2100^{\circ}C$ . Растворимость углерода в твердом никеле с понижением температуры уменьшается от 0,65 вес.% для эвтектической температуры  $1318^{\circ}C$  до 0,05-0,1 вес.% при комнатной температуре. При промежуточных температурах она определена равной 0,58% при  $1307^{\circ}C$ , 0,47 % при  $1264^{\circ}C$ , 0,35 % при  $1135^{\circ}C$  и 0,23-0,26 % при  $993^{\circ}C$ .

При понижении температуры, вследствие нестойкости карбида никеля, при уменьшении предельной растворимости из твердого раствора углерода в никеле выделяется не твердое и хрупкое вещество, каким являются все карбиды, а мягкий и пластичный графит. В общем, растворимость углерода в интервале  $1200-500^{\circ}C$  описывается формулой  $C(\text{вес.}\%) = 12.4 \exp(-5160/T)$ , где  $T$ - температура по Кельвину [25]. В связи с вышеизложенным о растворимости углерода и бора, исследованные в данной работе сплавы никеля были отожжены в высоком вакууме  $900^{\circ}C$  в течении часа с последующим быстрым охлаждением со средней скоростью около  $100^{\circ}/\text{сек}$ .

## **5 Проведение исследований для организаций – пользователей с использованием УСУ**

### **5.1 Исследования нанокompозитов «расширенный графит+кобальт», «расширенный графит+никель», «расширенный графит+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>» для Института неорганической химии имени А.В.Николаева Сибирского отделения РАН**

Создание новых многофункциональных материалов и изучение их свойств представляет большой интерес, как для фундаментальной науки, так и с точки зрения практического применения. В этом отношении, открытие графена и основанных на графене нанокompозитов представляет важный вклад в направлении синтеза новых материалов с необычными свойствами. Графеновые слои, декарированные магнитными наночастицами 3d-переходных металлов, такими как Fe, Co, Ni, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> были изучены недавно с точки зрения применения их в батареях, магнитно-резонансном изображении, удалении органических загрязнений и т.д. Используя жидкофазный синтез в ИНХ разработан оригинальный способ синтеза образцов, в которых число графитовых слоев не превышает, в среднем, 10 слоев, и, такие образцы, следовательно, можно рассматривать как мультислойный графен. В мультислойных графеновых композитах атомы металла расположены, главным образом, между углеродными слоями, это означает, что атомы металла находятся в условиях «ограниченной геометрии». В этих условиях атомная и магнитная структура внутри наночастиц 3d-переходного металла может модифицироваться в зависимости от их взаимодействия с ближайшими атомами углерода. Другими словами, графеновые слои представляют собой структурно-направляющие агенты для наночастиц 3d-переходного металла. Структурная информация на атомном уровне является очень ценной для целенаправленного синтеза так и для описания свойств материала. Для систем из магнитных наночастиц необходимо, кроме того, знание их магнитной структуры.

Целью исследования для ИНХ является изучение влияния ограниченной геометрией локальных взаимодействий между допирующими атомами и графеновыми слоями на структуру и свойства нанокompозитов, сформированных из мультислойного графена и 3d-переходного металла.

В выполненных рентгено- и нейтронографических измерениях нанокompозитов с кобальтом обнаружено, что гексагональная (низко-симметричная) и кубическая (высокосимметричная) фазы кобальта сосуществуют при 293 К, хотя в массивном кобальте кубическая фаза возникает при значительно более высокой температуре. Показано, что в кубической фазе реализуется ферромагнитное упорядочение спинов с магнитным моментом, около, 2  $\mu$ Б. Нейтронографическими измерениями нанокompозитов, сформированных из

мультислоевого графена и наночастиц железа, установлено, что в них атомы железа кристаллизуются в альфа и гамма фазы.

## **5.2 Исследования магнитных свойств кандидатных для использования в атомной энергетике сталей для ОАО Институт реакторных материалов**

Имеющиеся в настоящее время данные свидетельствуют о весьма высокой стойкости ферритно-мартенситных хромистых сталей против распухания. Например, при флюенсе  $\sim 150$  СНА распухание составляет около 0.5 %, что примерно на два порядка ниже распухания аустенитных сталей. Хромистые стали не подвержены высокотемпературному радиационному охрупчиванию (ВТРО, при 600-750<sup>0</sup>С) и охрупчиванию при умеренных температурах (450-550<sup>0</sup>С), что выгодно отличает их от аустенитных сталей, склонных к ВТРО, но проявляют склонность к низкотемпературному радиационному охрупчиванию (ниже 350<sup>0</sup>).

Проводимые в Институте реакторных материалов исследования этих систем было решено дополнить изучением магнитных свойств ферритно-мартенситных сталей, облученных в атомном реакторе, с целью выяснения возможностей магнитной диагностики развивающихся в них радиационных повреждений. В рамках Соглашения с ИРМ образцы кандидатных для использования в атомной энергетике промышленных сталей ЭК-181 и ЧС-139, подвергнутых дополнительным термообработкам различного типа, были облучены в атомном реакторе ИВВ-2М до следующих значений флюенсов быстрых нейтронов:  $1 \cdot 10^{18}$ ,  $1 \cdot 10^{19}$  и  $5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-2</sup>. Их магнитные свойства были далее исследованы на вибрационном магнетометре «ВИБР».

Показано, что ни термические обработки, ни реакторное облучение сталей после различных термообработок не приводят к существенному изменению кривых намагничивания и коэрцитивной силы исследованных материалов.

## **5.3 Нейтронографическое исследование атомной и магнитной структуры допированного ванадием литий-марганцевого фосфата до и после облучения для Института химии твердого тела Уральского отделения РАН**

Легирование и структурное разупорядочение могут приводить к радикальному изменению свойств литиофиллита  $\text{LiMnPO}_4$  – соединения весьма перспективного для практического использования как электродный материал для химических источников тока. По этой причине методами нейтронной и рентгеновской дифракций, а также магнитными методами для ИХТТ УрО РАН были исследованы кристаллическая и магнитная структуры

системы  $\text{LiMnP}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_4$  ( $x = 0; 0.05; 0.10; 0.15$ ), ранее практически не изученной. В результате определены структурные параметры (периоды решетки, коэффициенты заполнения кристаллографических позиций ионами, координаты ионов в элементарной ячейке, парциальные тепловые факторы Дебая-Валлера, структурные позиции занимаемые ионами допанта) легированных образцов марганец-литиевого фосфата. Эти данные могут быть полезны при расчетах из первых принципов и квантово-химических расчетах. Установлено, что по мере увеличения концентрации ванадия резко возрастают тепловые смещения ионов лития, достигая при  $x = 0.15$  величин близких к критической величине смещения, когда разрушается трансляционная симметрия кристалла. Оценена роль допирующего элемента в формировании антиферромагнитной структуры в исследуемых соединениях.

Структурно разупорядоченное состояние исследуемых образцов получали путем облучения быстрыми нейтронами в ядерном реакторе. Установлено, что облучение быстрыми нейтронами приводит к образованию двухфазного состояния: аморфного и кристаллического, близкого к исходному. Образование аморфной фазы является, по-видимому, следствием статистического перераспределения катионов с существенно различающимися ионными радиусами по неэквивалентным кристаллографическим позициям при облучении. Установлено, что наблюдаемые структурные изменения приводят к разрушению дальнего антиферромагнитного порядка в облученных образцах.

#### **5.4 Нейтронографическое исследование атомной и магнитной структуры сложного оксида $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_6$ для ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени Первого президента России Б.Н.Ельцина»**

В настоящее время усилия исследователей-химиков направлены на создание топливных элементов, работающих в среднем интервале температур (873-1073 К), так как понижение температуры позволяет избежать проблем, связанных с различием коэффициентов термического расширения и химическим взаимодействием между материалами топливных элементов. Однако, препятствием к понижению рабочей температуры являются высокое внутреннее сопротивление электролита и омические потери, связанные с перенапряжением. По сравнению с широко используемым в качестве высокотемпературного электролита оксидом циркония, электропроводность Sr, Mg-допированного галлата лантана почти на порядок выше, что делает его перспективным материалом для топливных элементов, работающих при невысоких температурах. При этом, однако, становится невозможным использование никеля в качестве анода в связи с протекающим химическим взаимодействием. В качестве альтернативы традиционно используемому никелевому аноду

предлагается использовать сложные оксиды со структурой двойного перовскита на основе молибдата стронция  $\text{Sr}_2\text{M}\text{MoO}_6$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ni}$ ).

Для УрФУ установлено, что оксид  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$  получить однофазным на воздухе не удаётся, но благодаря его устойчивости в восстановительной атмосфере, он представляется более перспективным материалом для конструирования анодов твёрдооксидных топливных элементов, чем  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ , который при 1073-1173 K в атмосфере 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  восстанавливается. Результаты проведенных при 293 K нейтронографических измерений позволили сделать вывод, что синтезированный сложный оксид  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_6$  кристаллизуется в тетрагональную структуру (пространственная группа  $I 4/m$ ) с параметрами решетки равными  $a=5.557 \text{ \AA}$  и  $c=7.905 \text{ \AA}$ . Ионы стронция расположены в позиции  $4d$ , ионы никеля и магния занимают позицию  $2b$ , ионы молибдена –  $2a$  и ионы кислорода находятся в позициях  $4e$  и  $8h$ . В то же время следует отметить, что экспериментальная нейтронограмма хорошо описывается и в рамках моноклинной сингонии (пространственная группа  $P 2_1/n$ ).

## **6 Разработка плана мероприятий, направленных на увеличение количества пользователей УСУ**

К настоящему времени в результате успешного многолетнего сотрудничества в различных областях сложился круг пользователей УСУ ИВВ-2М на регулярной основе. К ним можно отнести:

- 1 Институт химии твердого тела УрО РАН;
- 2 Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН;
- 3 Институт электрофизики УрО РАН;
- 4 Институт металлургии УрО РАН;
- 5 ОАО «Институт реакторных материалов», г. Заречный;
6. Белоярская атомная электростанция им. И.В.Курчатова;
- 7 УРФУ;
- 8 ЗАО ПНФ «Термоксид»
- 9 ИНХ СОАН
- 10 НИФХИ им Карпова

Проводимые в интересах этих организаций исследования выполняются на *безвозмездной* основе в рамках заключенных с ИФМ УрО РАН долговременных Соглашений о сотрудничестве, которые и регулируют взаимоотношения сторон.

Как показывает многолетний опыт, с предложениями о проведении конкретных работ в НМК ИФМ в год обращаются представители 7-8 организаций. Тем не менее, сотрудники НМК ИФМ заинтересованы в дальнейшем развитии научных контактов и совместных работ, прежде всего, для расширения и обновления тематики научных исследований.

В соответствии с Календарным планом на 1-ом этапе работ Государственного контракта разработан план мероприятий, направленных на увеличение количества пользователей УСУ. План оформлен в виде отдельного документа, прилагающегося к данному отчету.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

### **Краткие выводы**

Выполнены все предусмотренные Техническим заданием и Календарным планом работы первого этапа в рамках НИР по теме: «Исследование радиационно-индуцированной модификации нанокристаллической структуры и выделений наночастиц в перспективных для практического использования конструкционных и функциональных материалах (в исходном и разупорядоченном быстрыми нейтронами состояниях) на УСУ «Исследовательский водородный атомный реактор ИВВ-2М, рег.№ 01- 34 (Нейтронный материаловедческий комплекс Института физики металлов УрО РАН)», ИВВ-2М (НМК ИФМ)» (шифр заявки «2012-1.8-16-518-0003-030»), выполняемой в рамках федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», является Решение Конкурсной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации № 2012-1.8-5.2-ИР1 (протокол от «02» июля 2012 года № 9), в соответствии с которым заключен государственный контракт от «20» июля 2012 г. № 14.518.11.7020.

В соответствии с Техническим заданием и Календарным планом на первом этапе было запланировано провести:

- 1 Синтез и аттестация образцов.
- 2 Проведение исследований физических свойств материалов в исходном (необлучённом) состоянии.
- 3 Проведение патентных исследований по теме «Механизмы структурно-фазовых изменений при радиационных воздействиях: исследование методом нейтронной дифракции и радиационного разупорядочения структурных особенностей, физических свойств наномодифицированных магнетиков, сверхпроводников, полупроводников и перспективных конструкционных и функциональных материалов в исходном и облученном быстрыми нейтронами состояниях.
- 4 Обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы по новым материалам, исследуемым в рамках проекта, и использованию нейтронных и радиационных методов в нанотехнологиях и материаловедении

Краткие результаты комплексного изучения наномодифицированных магнетиков, сверхпроводников, полупроводников и перспективных конструкционных и функциональных материалов в исходном и облученном быстрыми нейтронами состояниях:

- 1 Синтезированы поликристаллические образцы соединений типа  $R_5Pd_2$  ( $R=Tb, Ho$ ) для нейтронографического исследования магнитных, решеточных и тепловых свойствах соединений с гигантским магнитокалорическим эффектом.
- 2 Для изучения кристаллографических особенностей структуры и фазовых переходов методами нейтронографии проведён синтез твёрдых электролитов  $Rb_{2-2x}Al_{2-x}V_xO_4$  ( $x=0\div 0.20$ ),  $RbFeO_2$  и  $RbGaO_2$  твердофазным методом и измерена их электропроводность на переменном токе в интервале температур 300-750°C.
- 3 Получены поликристаллические порошки  $LiNiPO_4$  со структурой оливина по стандартной керамической методике для нейтронного исследования влияния концентрационного фазового перехода от соизмеримой антиферромагнитной структуры к несоизмеримой фазе на диэлектрическую степень свободы в ферротороидальных мультиферроиках.
- 4 Для нейтронных исследований магнитного перехода от соизмеримой структуры к амплитудно-модулированной фазе синтезированы следующие образцы:  $Tb(Ni_{1-x}Mn_x)_2Si_2$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  и  $1.0$ ), а также образцы  $Tb(Ni_{1-x}Mn_x)_2Ge_2$  с  $x = 0, 0.05$ , и  $0.1$ .
- 5 Для нейтронографического исследования структурных свойств были приготовлены три образца сорбентов  $ZrO_2-Al_2O_3$ , отожженных при температурах 450, 600 и 950°C.
- 6 Для исследований сверхпроводящих и нормальных свойств синтезированы следующие образцы: монокристаллические образцы слоистых соединений  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  ( $x = 0.218, 0.356, 0.531$ ),  $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$  ( $x = 0, 0.2$ ),  $CaFe_{2-x}Co_xAs_2$  ( $x = 0, 0.2$ ),  $SrFe_2As_2$ ,  $EuFe_2As_2$ ; поликристаллические образцы  $LaPt_4Ge_{12}$ ,  $Sc_5Ir_4Si_{10}$ ,  $LaRu_3Si_2$ ; поли- и монокристаллические образцы  $YNi_2B_2C$ .
- 7 Получены монокристаллы никеля для нейтронографических исследований процессов образования наноразмерных выделений интерметаллидов в Fe-Ni сплавах.

## Список использованных источников

- 1 K.Lefmann and K.Nielsen. McStas, a general software package for neutron ray-tracing simulations. Neutron News, 1999, vol. 10, pp. 20-23. Package homepage: <http://mcstas.risoe.dk>
- 2 G.Caglioti, A.Paoletti, F.P.Ricci. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction// Nucl. Instr. 1958, V.3, P.223.
- 3 G.Caglioti, F.P.Ricci. Resolution and luminosity of crystal spectrometer for neutron diffraction //Nucl. Instr. & Meth. 1962, V.15, P. 155.
- 4 Epstein, H.Shaked. Some collimation problems in neutron diffractometry// Repts. Israel Atomic Energy Comission, 1967 IA-1167, Tel Aviv, 1967, 8 p.
- 5 В.И.Бобровский, И.Л.Ждахин. Функция разрешения нейтронных дифрактометров с фокусирующими монохроматорами. I. Общие формулы //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007, №7, С.72.
- 6 В.И.Бобровский, И.Л.Ждахин. Функция разрешения нейтронных дифрактометров с фокусирующими монохроматорами. I. Общие формулы II.Вертикальная фокусировка //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007, №8, С.42.
- 7 В.И.Бобровский, И.Л.Ждахин. Функция разрешения нейтронных дифрактометров с фокусирующими монохроматорами. III. Горизонтальная фокусировка //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007, №12, С.3.
- 8 В.И.Бобровский. Об учете пространственных эффектов при описании разрешения порошкового нейтронного дифрактометра с плоским монохроматором // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009, №1, С.7.
- 9 В.И.Бобровский. Описание формы линии брэгговских пиков в порошковых нейтронных дифрактометрах с учетом пространственных эффектов// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010, №2, с. 5–13.
- 10 В.И.Бобровский. Определение характеристик двойного монохроматора порошковых нейтронных дифрактометров с учетом пространственных эффектов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013, №1, (в печати).
- 11 В.И.Бобровский, В.И.Воронин, И.Ф.Бергер. Об учете пространственных эффектов при описании разрешения порошковых нейтронных дифрактометров// Физика твердого тела, 2010, том 52, вып. 5, с. 946-949.
- 12 Borzone G., Cacciamani G., Ferro R. Systematics of rare earth-palladium alloys: revision of a few systems and forecast of Tb-Pd phase diagram.// CALPHAD. 1990, Vol. 14, No. 2, pp. 139-149.

- 13 Fornasini M.L., Palenzona A. Crystal structure of the so-called R.E.<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub> compounds.// Journal of the Less-Common Metals, 1974, v. 38, pp. 77-82.
- 14 Rodriguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction.// Physica B, 1993, v. 192, pp. 55–69.
- 15 Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью. Состав, структура, фазовые превращения. М.: Наука, 1987, 160 с.
- 16 Southon P. Structural evolution during the preparation and heating of nanophase zirconia gels: A thesis submitted in fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy: Sydney: University of Technology, 2000. 369 p.
- 17 Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 5. С. 387; Т. 4. С. 69.
- 18 Othaka O., Yamanaka T., Kume S. et al. Structural aspects of zirconium chemistry. // Proc. Japan Acad. Ser. B. 1990. V. 66. P. 190.
- 19 Шарыгин Л.М., Галкин В.М., Третьяков С.Я., Коренкова А.В. Исследование пористой структуры смешанного адсорбента на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия. // Неорганические материалы. 1988. Т. 24. № 10. С. 1673.
- 20 Шарыгин Л.М., Третьяков С.Я., Галкин В.М. Термическое поведение бинарного сорбента 0,8ZrO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного золь-гель методом. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 7. С. 1543.
- 21 Шарыгин Л.М., Гончар В.Ф., Моисеев В.Е. Золь-гель метод получения неорганических сорбентов на основе гидроксидов титана, циркония и олова. // Ионный обмен и ионометрия. Л.: Изд-во ЛГУ, вып. 5, 1986. С. 9.
- 22 Шарыгин Л.М. Гранулированный неорганический сорбент и способы его получения. // Ж. прикл. химии. 2002. Т. 45. № 9. С. 1427.
- 23 Дмитренко А.Е., Кожевников О.Е., Пелых В.Н. Применение метода электронно-лучевой плавки для рафинирования никеля.// ВАНТ, 2003, Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (13), с. 162-166.
- 24 Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 1—2: Пер. с англ., 1962, М., Металлургия.
- 25 Natesan K., Kassner T.F. Thermodynamics of Carbon in Nickel, Iron-Nickel and Iron – Chromium-Nickel Alloys.// Metall. Trans. 1973, V. 4, pp. 2557-2566.

## **Обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающей научно-техническую проблему, исследуемую в рамках НИР**

Данный обзор выполнен в соответствии с Техническим заданием Государственного контракта № 14.518.11.7020 от 20 июля 2012 года «Исследование радиационно-индуцированной модификации нанокристаллической структуры и выделений наночастиц в перспективных для практического использования конструкционных и функциональных материалах (в исходном и разупорядоченном быстрыми нейтронами состояниях) на УСУ «Исследовательский водо-водяной атомный реактор ИВВ-2М, рег.№ 01-34 (Нейтронный материаловедческий комплекс Института физики металлов УрО РАН)», ИВВ-2М (НМК ИФМ)»

### **Введение А**

В настоящее время в мире ведется широкий поиск новых материалов, способных обеспечить работу изделий в разнообразных, зачастую экстремальных условиях, продлить ресурс их работы, или сделать более технологичным их производство. Отличительной особенностью многих из этих материалов является их многокомпонентный характер, как, например, у наноматериалов, продуктов порошковой металлургии, различных интерметаллидов и т.д. В связи с этим остро стоит проблема исследования поведения многокомпонентных систем, причем не только на макро-, но и на микроуровне, т.е. требуется получение данных о поведении зерен, слагающих данные материалы, о процессах, развивающихся на их границах. Нейтронографические методы уже доказали свою высокую эффективность при решении таких задач.

В последние годы в мире широкое развитие получили фундаментальные и прикладные исследования, посвященные изучению нового класса веществ – так называемых наноматериалов. В отличие от традиционных кристаллических материалов (металлов, сплавов, соединений) основой строения наноматериалов является не совершенная кристаллическая решетка, а усложненная (как правило, искусственно с помощью различных технологических приемов) кристаллическая структура, в которой созданы ультрамелкие образования, существенно изменяющие свойства исходного материала. Поэтому знание тонких особенностей структурного состояния наноматериалов играет ключевую роль в выяснении физических механизмов формирования их экстремальных свойств (магнитных,

электронных, каталитических, сорбционных, механических и других). Методы, основанные на малоугловом рассеянии нейтронов (МУРН) и рентгеновских лучей, являются единственным прямым средством исследования фрактальных свойств вещества. При этом именно малоугловое рассеяние нейтронов позволяет получить наиболее полные данные. В ИФМ УрО РАН на базе исследовательского атомного реактора ИВВ-2М методами рассеяния тепловых нейтронов, радиационного разупорядочения и общезначимыми методами проводят широкие исследования наноматериалов различного состава и назначения в следующих основных направлениях: кристаллическая и электронная структуры, магнитное состояние, атомно-структурные превращения в конденсированных средах при интенсивных радиационных, термических и деформационных воздействиях.

Техническим заданием Государственного контракта предусмотрено получение:

- новых научных данных о магнитных, решеточных и тепловых свойствах соединений с гигантским магнитокалорическим эффектом ( $(\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}))_{13}$ ,  $\text{ErCo}_2$ ,  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{FeRh}$  и  $\text{R}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ , где R - редкоземельный элемент);
- новых научных данных о кристаллографических особенностях структуры и фазовых переходов твердых электролитов на основе фосфатов, алюминатов, ферратов щелочных металлов;
- новых научных данных о влиянии концентрационного фазового перехода от соизмеримой антиферромагнитной структуры к несоизмеримой фазе на диэлектрическую степень свободы в ферротороидальных мультиферроиках системы соединений  $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{PO}_4$ ;
- новых научных данных об особенностях магнитного фазового перехода «соизмеримая - амплитудно-модулированная магнитная структура» в соединениях  $\text{Tb}(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{Si}_2$  и  $\text{Tb}(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{Ge}_2$ ;
- новых научных данных об особенностях атомной и надатомной структуры сорбентов для очистки жидкометаллического теплоносителя от кислорода и йода в зависимости от состава и условий термообработки;
- новых научных данных о влиянии немагнитных центров электронного рассеяния (немагнитные примеси и радиационные дефекты) на сверхпроводящие свойства систем с аномальным типом кулеровского спаривания с целью верификации предсказаний существующих теоретических моделей, описывающих сверхпроводящие свойства систем с аномальным типом спаривания, а также выработки рекомендаций по возможным путям улучшения сверхпроводящих свойств известных материалов и поиску новых;

- новых научных данных о процессах образования наноразмерных выделений интерметаллидов в Fe-Ni сплавах с различным легированием, идущих при облучении, деформации и термических воздействиях и их влиянии на физико-механические свойства этих сплавов, а также взаимодействии точечных дефектов и их кластеров с наночастицами в этих материалах.

Выполненный обзор литературы охватывает исследования всех классов материалов, предусмотренных условиями Технического задания, а также дополнен разделом, посвященным магнитным полупроводникам, изучаемым в НМК ИФМ УрО РАН на УСУ ИВВ-2М в инициативном порядке.

## **A1 Исследования магнитокалорического эффекта**

Возросший в последнее время интерес к исследованию материалов, демонстрирующих гигантский магнитокалорический эффект (ГМКЭ), обусловлен возможностью создания на их основе высокоэффективных, экологически безопасных магнитных холодильников нового типа. Сегодня более 15% от общего мирового электропотребления расходуется на создание искусственного холода. Предварительные оценки показывают, что технология магнитного охлаждения может сэкономить более трети этих затрат [A1]. Так как максимальный магнитокалорический эффект наблюдается вблизи температуры фазового перехода типа беспорядок-порядок, то для практического применения наибольший интерес представляют такие соединения, в которых магнитные фазовые переходы происходят в двух температурных интервалах: в окрестности комнатной температуры либо ниже температуры жидкого азота [A2]. Кроме того, такие вещества должны обладать резкими изменениями намагниченности в области критической температуры, малой величиной термомагнитного гистерезиса в области магнитного перехода и высокими значениями параметров МКЭ во всём рабочем интервале температур магнитного рефрижиратора. Ранее основной поиск веществ с большим МКЭ велся среди соединений содержащих тяжелые редкоземельные элементы, так как они обладают большим магнитным моментом. Среди таких соединений был чистый Gd, соединение  $Gd_5Si_2Ge_2$ , в котором был открыт гигантский МКЭ [A3]. Также большой МКЭ был обнаружен в соединениях на основе 3d переходных металлов -  $La(Fe,Co)_{11.83}Al_{1.17}$  [A4] и  $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$  [A5]. Однако большой магнитокалорический эффект был открыт у таких соединений, в которых атомы не обладают большим магнитным моментом:  $MnFe(P,As)$  [A6]. Наличие противоречий в объяснении величины МКЭ у разных типов соединений оставляют вопрос о природе МКЭ открытым.

В  $Gd_5Si_2Ge_2$  ГМКЭ был обнаружен в 1997 году [A3], с тех пор опубликовано большое количество работ на образцах  $R_5T_4$ , где R -редкоземельный элемент и T = Si, Ge или Sn. Интерес к этим материалам возникает не только благодаря ГМКЭ, но также из-за необычных физических свойств, которые в них наблюдаются. Это колоссальная магнитострикция и гигантское магнитосопротивление (см. [A7] и цитированную там литературу). Это экстремальное поведение возникает благодаря связанным магнитоструктурным переходам в которых хорошо определенные плоскости R и T сдвигаются одна относительно другой на 0.5 Å вдоль оси a, когда фазовый переход происходит под влиянием температуры, магнитного поля или давления [A8]-[A10]. Явления которые приводят к ГМКЭ и иному экстремальному поведению есть преобразование при охлаждении или при приложении магнитного поля от парамагнитной моноклинной структуры  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ -типа к ферромагнитной орторомбической структуре типа  $Gd_5Si_4$ . Магнитокалорический эффект в

сплавах  $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$  был доложен рядом исследователей в работах [A3], [A11]-[A13], [A14], [A15]. В этих работах были заявлены рекордные значения изотермического изменения энтропии  $\Delta S_M = -463 \text{ mJ/cm}^3\text{K}$  и адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad} = 16.5 \text{ K}$  в магнитных полях от 0 до 20 килоэрстед. В работах [A16], [A17] предложены простые феноменологические модели для объяснения магнитных и тепловых свойств соединений  $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ . Недостатком этих моделей является присутствие нескольких подгоночных параметров, физический смысл которых не очевиден.

Fe-Rh сплав с объёмно – центрированной структурой типа CsCl испытывает фазовый переход первого рода от антиферромагнитного состояния к ферромагнитному при температуре 360 К. Этот переход сопровождается резким увеличением постоянной решетки, увеличением магнитного момента, большим увеличением энтропии и уменьшением электросопротивления. Другой переход от ферромагнитного состояния к парамагнитному происходит при 650 К [A18]. Температуры переходов очень чувствительны к небольшому изменению концентрации. Из-за упомянутых выше свойств железо-родиевые сплавы рассматриваются как потенциальные материалы для различного рода сенсоров. Переход антиферромагнетик – ферромагнетик в Fe-Rh сплавах есть объект интенсивных исследований, потому что нет модели, которая объясняет причину этого перехода без противоречий. Сильная зависимость параметров кристаллической решетки от магнитного состояния не может быть объяснена в простой обменно - стрикционной модели [A19]. Результаты исследований указывают на изменение плотности состояний на уровне Ферми в окрестности фазового перехода [A20].

Нашей задачей при изучении свойств соединений  $Gd_5Si_2Ge_2$  и FeRh является обобщение модели магнетика предложенной в наших работах для объяснения причин фазового перехода ферромагнетик – антиферромагнетик. Этот переход имеет место в указанных выше соединениях и сопровождается заметным изменением их структуры и таких свойств как энтропия и объем, что приводит к большому МКЭ и магнитострикции. Мы предполагаем создание модели для количественного расчета величины изменений энтропии и объема при магнитном переходе без использования подгоночных параметров. Сравнение результатов расчета с экспериментом проведем на имеющемся в научной литературе большом наборе экспериментальных данных. Это позволит нам целенаправленно подбирать материалы для систем магнитного охлаждения работающих при комнатной температуре и магнитострикторов.

Среди редкоземельных фаз Лавеса  $RT_2$  соединения  $RCO_2$  занимают особое место. Например, в соединениях  $ErCo_2$  и  $DyCo_2$  магнитный фазовый переход является фазовым переходом первого рода в то время как в большинстве других  $RCO_2$  этот переход есть переход

второго рода. Соединения  $R\text{Co}_2$  обладают достаточно большим магнитокалорическим эффектом. Наибольшая величина МКЭ наблюдается у соединений с магнитным фазовым переходом первого рода ( $R = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ). Существует несколько причин объяснения большого значения МКЭ в этих соединениях: а) наличие фазового перехода первого рода при температуре  $T = T_c$  [A21]; б) изменение структуры и объема при ФППР [A7]; в) вклад от спиновых флуктуаций в 3d электронной подсистеме кобальта [A22]-[A23]. Согласно литературным данным [A24], основной вклад в изменение магнитной энтропии  $R\text{Co}_2$  вносят 4f электроны редкоземельных атомов, а вклад от 3d атомов предполагается малым. Однако, как уже говорилось, большая величина МКЭ наблюдается и в 3d металлах, в которых нет редкоземельных атомов [A25]. В связи с этим пока непонятно какой вклад в МКЭ дают обе подсистемы атомом R и Co.

Для соединений  $R\text{Co}_2$  мы планируем провести расчет величины МКЭ на основании модели, предложенной в наших работах [A26]-[A27] и сравнить результаты расчета с экспериментом. Это даст возможность прояснить источник больших значений МКЭ в интерметаллидах  $R\text{Co}_2$ .

Большой интерес привлекают также бинарные редкоземельные интерметаллиды с высоким содержанием редкоземельного элемента  $R_nT_m$  (R - редкоземельные ионы, T - 3d(4d) переходные металлы) при соотношении компонентов  $n:m > 1:2$ . Увеличение концентрации редкоземельного элемента в бинарных интерметаллических соединениях с 3d(4d) переходными металлами -  $R_nT_m$  приводит к исчезновению магнитного момента на атомах 3d(4d) металла [A28], что объясняется заполнением 3d(4d) зоны переходного металла электронами внешних оболочек R ионов. Однако, позже было показано, что в этом случае локализованные магнитные моменты 4f-электронных оболочек через f-d обменное взаимодействие могут индуцировать спиновые флуктуации в d-зоне переходных металлов и приводить к аномальному поведению теплоемкости [A29]. С другой стороны показано, что в редкоземельных интерметаллидах с высоким содержанием редкоземельного элемента и большими расстояниями между атомами 3d(4d) переходного металла существенное влияние на магнитные свойства оказывает непрямой 4f-4f обмен между редкоземельными ионами, осуществляющийся через 4f-5d-5d-4f механизм [A30]. Таким образом, конкуренция различных типов обменных взаимодействий является характерной особенностью соединений с высоким содержанием редкоземельного элемента и совместно с действием низкосимметричного кристаллического поля может приводить к реализации сложных компромиссных магнитных состояний и демонстрировать сложную магнитную фазовую диаграмму с большим количеством индуцированных полем метамагнитных переходов [A31, A32].

Характерной особенностью системы  $R_5Pd_2$  ( $R = Tb, Dy, Ho, Er, Lu$ ) является наличие беспорядка в кристаллической структуре. Соединения  $R_5Pd_2$  кристаллизуются в гранцентрированную кубическую решётку, описываемую пространственной группой  $Fd-3m$  [A33]. Элементарная ячейка данной структуры ( $a=13.52 \text{ \AA}$ ) состоит из 48 атомов редкой земли, занимающих позицию 48f полностью, 16 атомов редкой земли занимающих позицию 32e с фактором заселённости 50% и 4 атомов редкой земли, статистически перемешанных с 28 атомами палладия, занимающими ещё одну позицию 32e полностью. Таким образом, кристаллическая структура обладает характерным для геометрически фрустрированных систем треугольным упорядочением редкоземельных атомов по позициям 48f и беспорядком в расположении редкоземельных атомов и атомов палладия в позициях 32e.

Данные простейших магнитных измерений и XPS-спектроскопии [A34] показали, что в соединениях  $R_5Pd_2$  для редкоземельных ионов с большим значением спина ( $Tb, Dy$ ) имеет место преобладание АФМ взаимодействий, в то время как для ионов ( $Ho, Er$ ) с меньшим значением спина преобладающими являются ФМ взаимодействия. Кроме того, авторы [A33] предположили существование дальнего магнитного порядка в виде скошенной антиферромагнитной структуры во всех соединениях  $R_5Pd_2$  и наличие спин-переориентационных переходов при дальнейшем охлаждении ниже температуры Нееля. Оценка параметров магнитокалорического эффекта для соединения  $Ho_5Pd_2$  в работе [A35] показала рекордную в области низких температур относительную охлаждающую мощность, делая данное соединение перспективным материалом для магнитокриогенной техники. Принимая во внимание результаты магнитных измерений [A34], авторы [A35] интерпретировали гигантский магнитокалорический эффект в соединении  $Ho_5Pd_2$  в рамках метамагнитного перехода от неколлинеарной АФМ структуры к индуцированной магнитным полем ФМ структуре. Тем не менее, на сегодняшний день не существует опубликованных в литературе комплексных результатов исследования магнитных и магнитотепловых свойств соединений  $R_5Pd_2$ . Имеющиеся в литературе результаты магнитных измерений не позволяют однозначно установить магнитное состояние и магнитную фазовую диаграмму соединений  $R_5Pd_2$ . Проведение экспериментальных исследований этих систем также является нашей задачей.

## **A2 Твердые электролиты**

Стремительное развитие современной науки и техники ставит новые задачи перед учёными и инженерами. Всё более актуальной в последние десятилетия становится проблема получения электрической энергии наиболее простым и дешевым способом, с минимальным потреблением ископаемого топлива и щадящим воздействием на окружающую среду.

Сегодня основным сырьём для получения энергии является природное топливо. Однако использование традиционных источников энергии весьма негативно отражается на экологическом состоянии природы: происходит тепловое, химическое и радиоактивное загрязнение окружающей среды и катастрофическое уменьшение запасов ископаемого топлива - нефти, газа и угля. Из-за энергетических потерь на этапах переработки топливных ресурсов в электрическую энергию ежегодно сжигаемые в мире более 10 миллиардов тонн условного топлива используются крайне нерационально.

Более совершенная атомная энергетика, потенциальное использование термоядерных преобразователей могли бы решить проблему снабжения человечества энергией на сотни лет. Тем не менее, в данной отрасли энергетике не до конца решены вопросы безопасности и проблемы, связанные с хранением и переработкой радиоактивных отходов, с авариями на электростанциях-гигантах, с потерей передачи энергии на большие расстояния.

В связи с этим ведется непрерывный поиск новых и усовершенствование существующих альтернативных источников энергии. На сегодняшний день одним из наиболее экономичных, безопасных для природы путей решения энергетической проблемы является высокотемпературная электрохимическая энергетика. В данной области применяют специальные устройства, в которых за счёт протекания окислительно-восстановительных реакций на межфазных границах электродов с электролитами происходит преобразование химической энергии в электрическую. Этот способ преобразования энергии имеет ряд преимуществ перед традиционными методами переработки топлива. Например, наряду с традиционными методами, возможно промышленное производство электрохимических устройств различной мощности от сотен ватт до десятков мегаватт, что позволит оптимально удовлетворять требованиям потребителей, будь то автономное или локальное, или массовое энергопотребление. Но основным преимуществом является то, что в электрохимических устройствах процесс преобразования энергии идёт напрямую, минуя стадию сжигания органического топлива с получением тепла (экологически более чистое производство). К тому же коэффициент полезного действия (КПД) этих устройств теоретически и практически выше, чем КПД теплоэнергетических установок.

К недостаткам можно отнести тот факт, что электрохимические устройства работают при высоких температурах ( $400-1000^{\circ}\text{C}$ ), что приводит к значительным трудностям в процессе выбора подходящих материалов. Таким образом, для успешного промышленного применения устройств на основе ТЭЛ нужно выполнить некоторые дополнительные требования: подобрать химически стойкие при высокой температуре материалы с высокой ионной проводимостью, понизить рабочую температуру, найти относительно дешёвые материалы, пригодные для использования. Поэтому существует целый раздел

электрохимической энергетики, посвящённый поиску и изучению веществ, обладающих высокой ионной проводимостью, и особенно при пониженных температурах. Работающим в этой области исследователям необходимо понять механизм и природу высокой проводимости ТЭЛ, чтобы направленно воздействовать на свойства твёрдых электролитов с целью повышения их проводимости и энергоёмкости, понижения рабочей температуры и их агрессивности по отношению к окружающей среде. Эту задачу можно решить только в том случае, когда известна природа существования данного явления. Свойства твёрдых электролитов во многом определяются двумя факторами – составом и кристаллической структурой. Исследование взаимосвязи кристаллической структуры с проводящими свойствами уже известных и новых твёрдых электролитов является одной из актуальных задач современной физики и химии твёрдого тела.

В настоящее время ещё не создано единой теории, удовлетворительно описывающей процесс электропереноса в твёрдых электролитах различных классов. В основе большинства теорий лежит предположение о совместном (кооперативном) механизме движения ионов, и учитывается взаимодействие движущихся ионов друг с другом и с жёсткой решёткой. Одна из таких моделей, предложенная для примесных твёрдых электролитов - перколяционная [А36-А38]. В модели, в результате взаимодействия дефектов образуются ассоциаты (комплексы, кластеры), концентрация которых зависит от содержания допантов. При достижении определенной концентрации ассоциаты перекрываются, пронизывая кристалл непрерывной сетью. При этом могут создаваться как энергетически более благоприятные, так и менее благоприятные пути миграции носителей тока, чем в отсутствие такого перекрывания. В модели квазисвободных ионов, предложенной Раисом и Ротом [А39], подвижные ионы в твёрдом электролите в определенной степени уподобляются газоподобным частицам. В основе теории лежит предположение о том, что в твёрдом электролите существует некоторый энергетический уровень, выше которого может происходить термическое возбуждение подвижных ионов и осуществляться их переход из локализованного состояния в квазисвободное состояние, в котором ионы способны свободно перемещаться в кристаллической решётке. Из-за взаимодействия с жёсткой решёткой возбуждённый ион имеет конечное время жизни, по истечении которого он вновь переходит в локализованное состояние. В этом случае электропроводность твёрдых электролитов будет определяться средней величиной свободного пробега, скоростью квазисвободных частиц и величиной энергии, необходимой для перехода в квазисвободное состояние. Большинство других известных теорий электропроводности твёрдых электролитов может быть разделено на две группы. Одна группа теорий базируется на дефектных моделях и рассматривает движение ионов в кристаллической решётке, содержащей большое количество дефектов. Как

правило, учитывается кооперативный характер движения ионов и их взаимодействие с жёсткой решёткой и между собой. Наиболее известны "метод вероятного пути" Сато и Кикучи [A40-A43], концепция ионного полярона Махана и Парди [A44, A45], модель переноса, предложенная Армстронгом для галогенидов серебра [A46]. Принципиально отличными являются теории, основанные на доменной модели строения твёрдых электролитов [A47-49]. Согласно этой модели, в кристаллической решётке твёрдых электролитов имеются области с упорядоченным расположением ионов - домены, стенки (границы) которых заряжены, а процесс электропроводности состоит в быстром движении стенок доменов. В теории Флигейра и Хаггинса [A50] рассматривается изменение энергетического состояния катионов при их движении в кристаллической решётке по туннелям, образованным анионными полиэдрами, не опираясь при этом на какой-либо конкретный механизм проводимости. Было показано, что во всех случаях энергетически наиболее выгодный путь движения катиона значительно отклоняется от центра туннеля. Величина и направление отклонения зависят от размера катиона. В случае маленьких катионов поляризационное слагаемое доминирует, поэтому траектория минимальной энергии расщепляется на два эквивалентных пути, отклоняющихся в сторону противоположных анионов, образующих стенки туннеля. Для больших ионов преобладает энергия отталкивания, что приводит к отклонению траектории в сторону от оси, соединяющей центры противоположных анионов. В итоге, минимальную энергию при движении в туннеле имеют катионы промежуточного размера, для которых энергия поляризации и энергия отталкивания в значительной степени скомпенсированы. Экстремальная зависимость энергии активации от размера подвижного иона качественно верна для большинства туннельных структур. Довольно интересной является модель "исключённого объёма", предложенная Бойсом и другими [A51, A52]. Среди моделей проводимости, появившихся в последнее время, следует отметить модель переноса ионов Лундена [A53]: так называемый механизм "зубчатого колеса". Данная модель позволяет описать возрастание проводимости для ряда электролитов с комплексными анионами. Реориентационное или вращательное движение подобных анионов может способствовать увеличению подвижности катионов, с чем и связано увеличение проводимости. Все рассмотренные модели, так или иначе, указывают на важность и взаимосвязь кристаллической структуры с электропроводностью. Действительно, по современным представлениям различная проводимость твердых электролитов по анионам, катионам или же протонная проводимость связаны, в своей основе, с геометрическими особенностями строения структуры. Однако стоит отметить, что пока нет теоретических выражений, количественно связывающих какие-то структурные параметры с величиной проводимости. Этот недостаток связан, в основном, с отсутствием прецизионных

структурных данных, особенно в области рабочих, высоких температур. Твёрдые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов занимают особое место из-за широких возможностей их практического применения в различных электрохимических устройствах, таких как химические источники тока, термоэлектрические преобразователи, высокотемпературные электролизёры, сенсорные устройства. Среди щелочнокатионных твёрдых электролитов наибольший интерес представляют соединения с каркасной структурой, поскольку в таких твёрдых электролитах электропроводность носит трёхмерный характер, и анизотропия проводимости, как правило, невелика. Поэтому переход от монокристаллов к поликристаллическим образцам сопровождается меньшим снижением электропроводности. Подавляющее большинство работ, посвящённых щелочнокатионным ТЭЛ, относятся к фазам с проводимостью по катионам лития и натрия. Одними из наиболее интересных литийпроводящих твёрдых электролитов с каркасной структурой являются твёрдые растворы, образующиеся при замещении в  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  или  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  катионов лития или четырёхзарядных катионов ионами высших степеней окисления. Одним из представителей твёрдых электролитов системы  $\text{Li}_{4-2x}\text{Zn}_x\text{GeO}_4$  является, так называемый, LISICON. Популярными твёрдыми натрий - катионными проводниками являются твёрдые электролиты семейства NASICONa. В переводе на русский язык эти аббревиатуры говорят о том, что соединения на основе Li и Na обладают супер (Super) ионной (Ionic) проводимостью (CONductivity). Подавляющее большинство работ, посвящённых щелочнокатионным ТЭЛ, относятся к фазам с проводимостью по катионам лития и натрия. Число известных калий-проводящих соединений значительно меньше, а круг твёрдых электролитов с рубидий и цезий катионной проводимостью практически ограничивается фазами со структурой  $\beta$ -глинозёма. Ортофосфаты калия, рубидия и цезия [A54] имеют высокую проводимость по соответствующим щелочным катионам, которая к тому же может быть существенно увеличена путем введения модифицирующих добавок [A55-A57]. Проведенные нейтронографические исследования показали [A58-A60], что соединения на основе алюмината калия  $\text{KAlO}_2$  можно отнести к соединениям каркасного типа. При комнатной температуре катионы  $\text{Al}^{3+}$  окружены 4 анионами  $\text{O}^{2-}$  каждый, образуя практически правильные тетраэдры  $\text{AlO}_4$  с жесткой связью, которые связаны между собой вершинными атомами кислорода, образуя прочный каркас, в котором существуют большие полости, занятые ионами калия. Проводимость по калию осуществляется через сквозные каналы в структуре  $\text{KAlO}_2$ . Максимальная проводимость в этом соединении достигается после структурного перехода в разупорядоченую кубическую, однако и до этого перехода величина проводимости увеличивается на 4 порядка. Изменения в структуре и проводимости  $\text{KAlO}_2$  можно сопоставить с ортофосфатами калия, рубидия и цезия. Для обоих типов

кристаллических решеток подробных структурных данных при повышении температуры пока не получено. Успешно используется метод нейтронной дифракции и при изучении других ТЭЛ. Так в работах [А61-А62] этим методом было получено доказательство возникновения проводящих кластеров с ростом температуры в литий - германиевых ванадатах, что обосновывает возникновение в этих соединениях перкаляционного механизма проводимости. Нейтронографические исследования образцов  $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$  [А63-А64] показали, что электропроводность при комнатной температуре обусловлена слабосвязанными катионами лития в октаэдрических позициях, заполненных лишь частично, и ее величина обусловлена геометрическим фактором, а именно, размером «окон» между октаэдрами. При повышении температуры возникает суперионное состояние, большая проводимость в котором связана с термическим расширением решетки, когда размеры «окон» становятся значительно больше размера катионов лития во всех позициях. Подтверждение механизма «зубчатого колеса» также было получено нейтронографическим методом на примере соединений NASICON – с блочно – слоистым строением решетки [А64-А67], которые показали, что их анионы обладают динамическим вращательным разупорядочением. Таким образом, действительно нейтронографический метод является привлекательным для исследования ТЭЛ. Дополнительные возможности и более качественную информацию он дает в сочетании с исследованием динамики решетки методом ЯМР [А68]. Эти данные в значительной мере дополняет теоретический анализ с использованием программного комплекса “ТОПОС” [А69]. Он позволяет найти все пустоты и каналы в структуре независимо от степени ее геометрического искажения; дает возможность оценить геометрические параметры пустот и каналов и найти среди них "значимые", ответственные за проявление веществом тех или иных физических свойств. В [А70] метод был впервые применен для анализа некоторых твердых электролитов из классов NASICON и LIPNOS. В работах [А71, А72] впервые применили данный метод для автоматизированного анализа большой выборки веществ; были рассмотрены все известные тройные  $\text{Li}_x\text{X}_y\text{O}_z$  и четверные  $\text{Li}_a\text{X}_{1b}\text{X}_{2c}\text{O}_z$  литий -кислородсодержащие соединения (822 и 1349 структуры соответственно). Для калий проводящих соединений он был успешно применен при анализе нейтронографических данных в работе [А60]. В работе [А73] на основе исследования структуры  $\text{KAlO}_2$  нейтронографическим методом до максимальной температуры 1023 К были определены пути миграции катионов калия и рассчитаны размеры проводящих каналов с использованием программы ТОПОС. Найдена отчетливая корреляция между размером каналов и величиной проводимости в явном виде проявляющаяся в совпадении скачков в проводимости и размере каналов при температуре фазового перехода, хотя объем ячейки изменяется монотонно. Таким образом, скачок проводимости при фазовом переходе в  $\text{KAlO}_2$

вызван не общим расширением решетки, а исключительно внутрирешеточной перестройкой структуры, связанной с разворотом тетраэдров. Эта перестройка сопровождается выравниванием размеров каналов, доступных для миграции катионов калия и ослаблением связи последних с каркасом, что приводит к увеличению подвижности ионов  $K^+$ . Возможно также, что при фазовом переходе возникают колебания тетраэдров, коррелированные с движением катионов калия, что является дополнительным вкладом в механизм возникновения суперионного транспорта.

Из этого небольшого обзора следует, что метод высокотемпературной нейтронографии в настоящее время является незаменимым при изучении ТЭЛ, в которых содержатся наряду с тяжелыми элементами легкие, локализация которых в структуре с высокой степенью надежности возможна лишь с использованием нейтронов. Дифракционные данные будут дополнены экспериментами по изучению локального окружения атомов и их энергии активации в ячейке методами ЯМР, а экспериментальных данных по исследованию динамики решетки соединений данного типа практически в литературе нет. Наконец, основным инструментом для проведения теоретических исследований является разработанная авторами автоматизированная система кристаллохимического анализа TOPOS, позволяющая проводить комплексное изучение геометрических и топологических свойств кристаллических структур любой сложности на выборках любого объема. Сама система TOPOS не имеют мировых аналогов.

Таким образом, предлагаемый в проекте комплексный подход для изучения природы и механизмов высокопроводящих ТЭЛ вполне соответствует мировому уровню, а кристаллохимический анализ по своей новизне и надежности превосходит его.

### **А3 Мультиферроики**

Среди сильно коррелированных магнитных систем особый интерес в последние годы вызывают системы с электронными и магнитными взаимодействиями. Среди таких систем наиболее интригующими являются высокотемпературные сверхпроводники, материалы с колоссальным магнитосопротивлением и мультиферроики [А74]. Последняя группа материалов имеют магнитную и ферроэлектрическую подсистемы, которые сосуществуют в некоторой области температур. Взаимодействие между подсистемами настолько сильное, что магнитное поле индуцирует электрическую поляризацию, а приложение электрического поля вызывает изменение намагниченности [А75]. Наличие магнитоэлектрического эффекта такой большой величины в этих материалах позволяет в перспективе использовать их для создания новых электронных устройств.

Большинство магнитных систем, имеющих в основном магнитном состоянии, простые коллинеарные структуры переходят в парамагнитное состояние или напрямую, обычно, как фазовый переход второго рода или через серию промежуточных пространственно-модулированных фаз прежде потери всех корреляций [A76]. Если имеет место переход через модулированные фазы, то это указывает на присутствие конкурирующих взаимодействий между ближайшими и следующими за ближайшими магнитными моментами, анизотропий в спиновом Гамильтониане и/или топологических фрустраций [A77]. Исследованиям спонтанных и индуцированных магнитным полем магнитных переходов из соизмеримой фазы в несоизмеримую фазу уделяется непрерывное внимание на протяжении многих лет [A78-A80]. Например, было обнаружено, что полупроводник  $\text{EuAs}_3$ , имеет соизмеримую магнитную структуру в основном состоянии, а при повышении температуры кристалл испытывает переход в несоизмеримую фазу [A77]. В медном метаборате основное состояние – несоизмеримая фаза и происходит непрерывный переход в неколлинеарную соизмеримую антиферромагнитную фазу [A81]. Было также показано, что переход из соизмеримой фазы в несоизмеримую фазу может быть вызван приложением внешнего магнитного поля [A77, A78].

Литиевые ортофосфаты  $\text{LiTPO}_4$ , где  $T = \text{Mn, Fe, Co}$  или  $\text{Ni}$  являются изоструктурными представителями мультиферроиков, имеющих значительный магнитоэлектрический эффект ниже температуры Нееля [A82, A83]. Хотя свойства этих соединений изучаются уже длительное время, тем не менее, микроскопические механизмы, приводящие к большой величине магнитоэлектрического эффекта, до сих пор не установлены [A84, 85]. В этой группе ортофосфатов  $\text{LiNiPO}_4$  выделяется наличием магнитного перехода из соизмеримой антиферромагнитной фазы в несоизмеримую фазу.

Ортофосфат лития принадлежит к семейству литиевых ортофосфатов с кристаллической структурой оливина (пространственная группа  $Pnma$ ) [A86]. Имеющиеся в литературе нейтронографические данные показывают, что ортофосфаты  $\text{LiNiPO}_4$  и  $\text{LiCoPO}_4$  проявляют свойства промежуточные между свойствами, характерными для двумерных и трехмерных магнитных систем. Межплоскостное обменное взаимодействие в этих ортофосфатах лишь немного сильнее, чем обменная связь в купратах [A87, A88].

Измерения магнитоэлектрического эффекта в  $\text{LiNiPO}_4$  позволили обнаружить аномалии в температурной зависимости его величины: имеет место антиферромагнитный переход первого рода и резкое уменьшение магнитоэлектрического коэффициента при температуре чуть ниже точки Нееля [A89]. (См. рисунок A1).

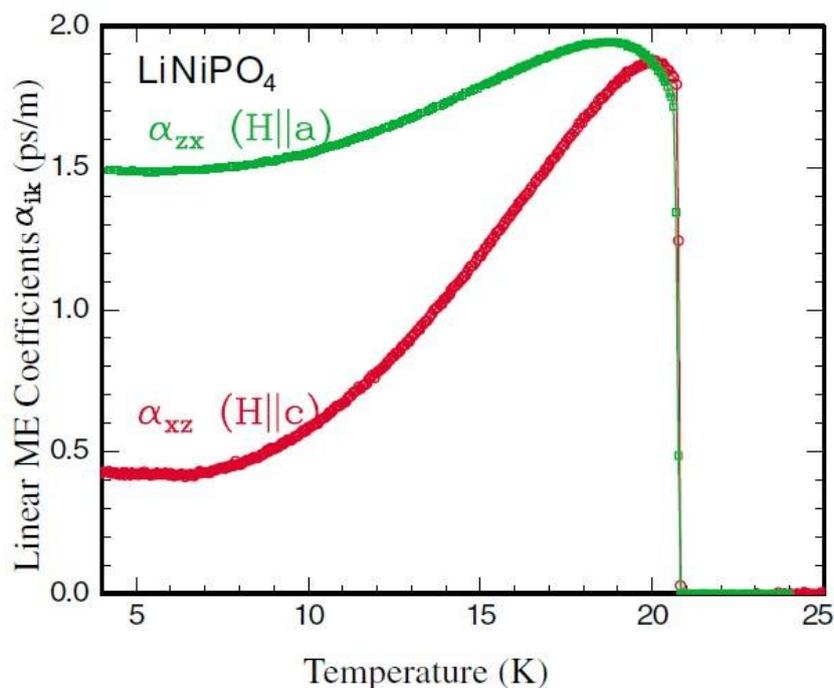


Рисунок А1 - Температурные зависимости магнетоэлектрических коэффициентов в  $\text{LiNiPO}_4$ , измеренных динамическим способом в магнитном поле 5 кЭ, направленном вдоль  $c$  оси ( $\alpha_{xz}$ ) и  $a$  оси ( $\alpha_{zx}$ ).

Для сравнения отметим, что изоструктурные ортофосфаты  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{LiMnPO}_4$  показывают непрерывное изменение магнетоэлектрического эффекта и магнитный переход второго рода. Выполненные недавно измерения температурной зависимости восприимчивости указывают на две особенности: одна при  $T_N=20.8$  К и вторая при  $T_i=21.8$  К.

При нейтронографических измерениях  $\text{LiNiPO}_4$  было обнаружено [A89], что при температурах ниже 19 К на нейтронных сканах присутствует антиферромагнитный Брегговский рефлекс (010). В интервале (19 – 20.8) К этот рефлекс превращается в два сателлита, которые исчезают в  $T_i$ . Дальнейшее повышение температуры вызывает переход от дальнего порядка в несоизмеримой магнитной структуре к ближнему порядку, когда температура достигает 21.69 К. Несοизмеримая структура описывается волновым вектором  $k=2\pi/b(0, \tau, 0)$ , где  $\tau \approx 0.1$  (рисунок А2).

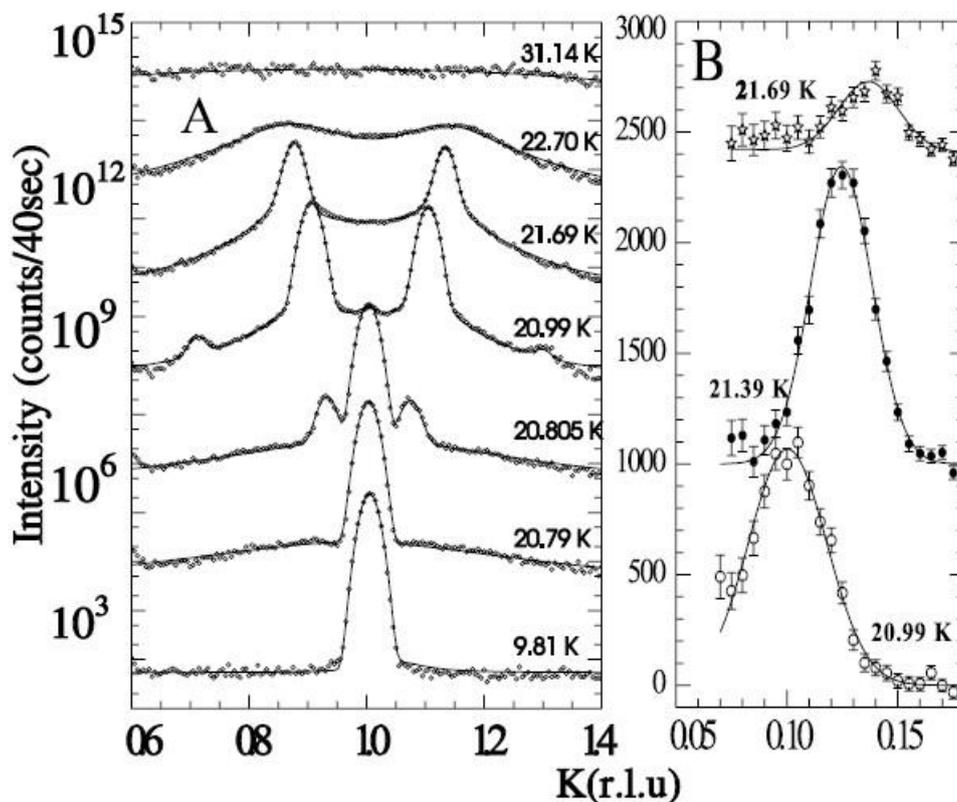


Рисунок А2 - (А) Продольные сканы вдоль направления  $(0, k, 0)$  в монокристалле  $\text{LiNiPO}_4$ . Для наглядности сканы произвольно сдвинуты по вертикали. (В) Продольные сканы вдоль направления  $(0, k, 0)$  при малых  $k$  [А89].

Магнитный переход к несоизмеримой фазе не сопровождается структурными изменениями. Это позволяет предположить [А89], что механизм возникновения несоизмеримой фазы обусловлен кроссовером, происходящим из-за зависимости энергии кристалла от размерности, т.е. переходом от системы Гайзенберговского типа (XY тип) к модели Изингового типа. Возможно, что с этим связано и наличие температурно-зависимой щели (1.5 – 2 мэВ) в спин-волновой дисперсионной кривой [А90]. К настоящему времени нет ясности в вопросе о роли перехода соизмеримая – несоизмеримая фаза в существовании магнитоэлектрического эффекта. Например, в случае гексагональных манганитов типа  $\text{RMnO}_3$  считается, что несоизмеримая магнитная структура ответственна за магнитоэлектрическую связь.

Чтобы выяснить роль несоизмеримой структуры в формировании магнитоэлектрических свойств ортофосфата  $\text{LiNiPO}_4$  мы планируем провести исследование системы соединений  $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{PO}_4$ , в которой ионы никеля замещаются на ионы кобальта. Как уже выше отмечалось, в отличие от  $\text{LiNiPO}_4$  ортофосфат  $\text{LiCoPO}_4$  имеет простую ( $k=0$ ) антиферромагнитную структуру с магнитными моментами, ориентированными вдоль  $b$ -оси во всей области магнитного упорядочения [А91]. Поэтому, следует ожидать, что при частичном замещении ионов никеля на ионы кобальта будет происходить концентрационный

магнитный переход от несоизмеримой магнитной фазы к соизмеримой фазе. Совместное изучение этого перехода и концентрационной зависимости магнитоэлектрического коэффициента позволит сделать вывод о роли несоизмеримого магнитного порядка на формирование магнитоэлектрического состояния. Такое изучение, возможно, позволит также понять процесс формирования торроидальных доменов в  $\text{LiNiPO}_4$ , которые представляют большой практический интерес как материалы для устройств магнитной записи.

#### **A4 Магнитная структура редкоземельных интерметаллических соединений типа $\text{RM}_2\text{X}_2$ ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Mn}$ ; $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$ )**

Тройные интерметаллические соединения  $\text{RM}_2\text{X}_2$  с  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}$ ,  $\text{X} = \text{Ge}$  или  $\text{Si}$  являются представителями класса антиферромагнетиков с высокой температурой Нееля ( $T_N > 400 \text{ K}$ ) и привлекают большой интерес благодаря наличию в них спонтанных и индуцированных внешним полем магнитных фазовых переходов [A92-A94]. Эти соединения кристаллизуются в структуру типа  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  (см. рисунок A3), сформированную редкоземельным ионом, марганцевыми атомами и атомами X элемента в последовательности R-X-M-X-R, перпендикулярную к тетрагональной оси [A95, A96].

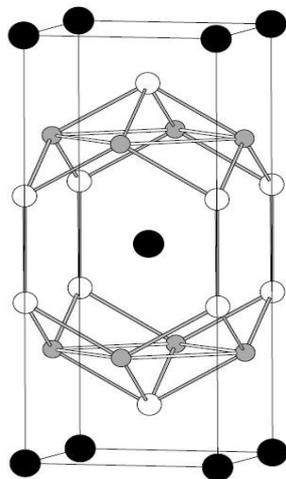


Рисунок A3 - Элементарная ячейка соединения типа  $\text{RM}_2\text{X}_2$ .

Черные кружки – редкоземельные ионы, серые кружки – атомы M-металла, белые кружки – X-атомы

Редкоземельные ионы в соединениях  $\text{RM}_2\text{X}_2$  отделены друг от друга слоями X- и M-атомов, поэтому имеет место только обменное через электроны проводимости косвенное (РККИ) взаимодействие между спинами R ионов. Хотя РККИ взаимодействие ответственно за установление дальнего магнитного порядка, тем не менее, магнитная анизотропия играет большую роль в формировании магнитной структуры этих соединений, что связано с сильным влиянием кристаллического электрического поля (КЭП) на энергетический спектр иона. Наиболее ярко выраженное влияние КЭП проявляется в низкотемпературных

метамагнитных фазах соединения  $\text{TbNi}_2\text{Si}_2$ . Гамильтониан, с помощью которого описывают магнитное состояние соединений  $\text{RM}_2\text{X}_2$ , содержит много параметров, что затрудняет простой анализ магнитных свойств.

Одно из интересных свойств соединений  $\text{RMn}_2\text{X}_2$  это то, что R подрешетка является парамагнитной в интервале температур от  $T_N$  до  $T_C^R \approx 100$  К [A97, A98]. В этом интервале упорядочение спинов марганцевых атомов вдоль  $c$ -оси зависит от расстояния Mn-Mn в направлении параллельном базисной плоскости. Когда это расстояние становится больше, чем  $d_{cr} = 2.86$  Å, спины упорядочиваются ферромагнитно, и антиферромагнитно, если расстояние меньше  $d_{cr}$ . При температурах ниже  $T_C^R$  разнообразные коллинеарные и неколлинеарные структуры реализуются в этих соединениях [A99-A103].

Соединения  $\text{TbMn}_2\text{X}_2$  было исследовано различными экспериментальными методами, которые свидетельствуют об относительно простой магнитной структуре этих соединений [A96-A98, A104]. Например, согласно [A98] соединение  $\text{TbMn}_2\text{Ge}_2$  имеет коллинеарную ферримагнитную структуру при  $T < T_C^R$ , которая трансформируется в скошенную структуру при  $T_{tr} \sim 30$  К, а соединение  $\text{TbMn}_2\text{Si}_2$  является коллинеарным антиферромагнетиком во всем интервале температур ниже  $T_C^R$ .

Соединение  $\text{TbNi}_2\text{Si}_2$  обладает амплитудно-модулированной (АМ) структурой ниже  $T_N = 15$  К с волновым вектором магнитной структуры  $\mathbf{k} = (0.5+\tau, 0.5-\tau, 0)$ ,  $\tau \approx 0.074$ . При температуре ниже  $T_t = 9$  К эта структура переходит в соизмеримую фазу с волновым вектором  $\mathbf{k} = (0.5, 0.5, 0)$ . В обеих фазах магнитные моменты Tb ионов ориентированы вдоль  $c$ -оси из-за сильного эффекта КЭП [A92]. Атомы никеля немагнитны. Основное состояние представляет собой два синглета, близко расположенных друг к другу, это приводит к многообразию магнитных структур, наблюдаемых в  $\text{TbNi}_2\text{Si}_2$ . Приложение внешнего магнитного поля сопровождается пятью последовательными метамагнитными фазовыми переходами [A101]. Из них наиболее яркий переход из исходной фазы ( $H=0$ ) в антиферромагнитную фазу.

Следует подчеркнуть, что возникновение АМ структуры и ее трансформация в соизмеримую структуру или структуру с равными по величине магнитными моментами наблюдается во многих интерметаллических редкоземельных соединениях [A105]. За возникновение АМ структуры ответственно РККИ взаимодействие, его осцилляции связаны с периодичностью вектора Ферми электронов проводимости. Как следует из самых общих расчетов, АМ структура не может быть устойчивой при 0 К из-за эффекта энтропии [A106]. АМ структура может быть устойчивой только при конечных температурах, так энтропия синусоидального упорядочения спинов выше, чем энтропия магнитной структуры с равными магнитными моментами. Как известно свободная энергия системы записывается в виде  $F = U$

–  $TS$ , где  $U$  – внутренняя энергия и  $S$  – энтропия. Когда температура понижается, энтропийный член уменьшается и стабильная магнитная структура соответствует минимуму свободной энергии. Это следует также из общей теоремы Нерста. Как следствие, АМ структура превращается в структуру с антифазными доменами или структуру с равными моментами [A106]. В случае некрамерского иона, каким является, например, ион тербия, основное магнитное состояние представляет собой синглет. Тогда, если величина обменной энергии меньше, чем некоторое критическое значение, необходимое для поляризации немагнитного состояния путем примешивания высоколежащих уровней КЭП, возможно существование АМ структуры и при 0 К. Такая структура экспериментально обнаружена в  $\text{PrNi}_2\text{Si}_2$  [A10].

Соединение  $\text{TbNi}_2\text{Ge}_2$  было исследовано двумя группами авторов. Пинто с соавторами наблюдали два магнитных перехода:  $T_N = 16$  К,  $T_t = 9$  К [A107] при магнитных и нейтронографических измерениях (см. рисунки А4 и А5).

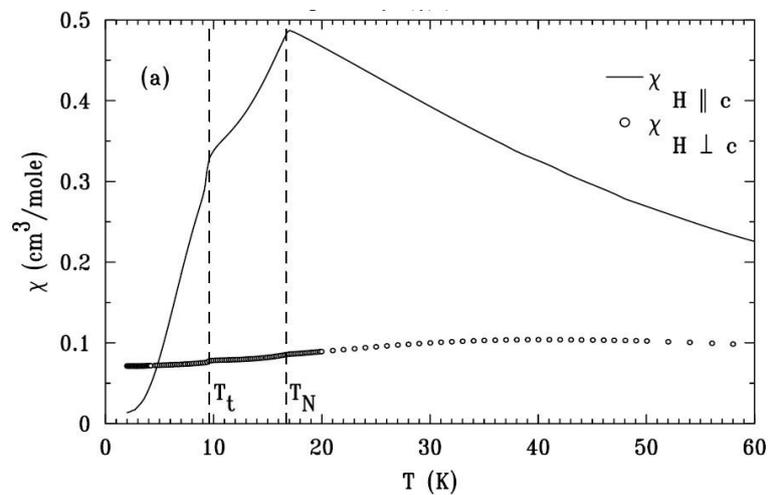


Рисунок А4 - Температурная зависимость восприимчивости в  $\text{TbNi}_2\text{Ge}_2$

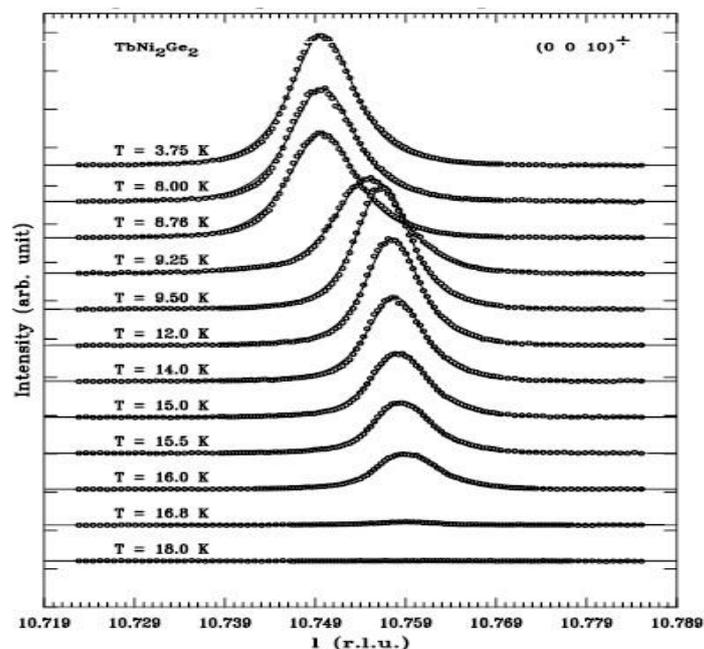


Рисунок А5 - Температурная зависимость сателлита  $(001)^+$

Они сделали вывод, что структура ниже  $T_N$  – несоизмеримая структура, а структура ниже  $T_t$  была обозначена ими как сложная структура. Позднее эта группа не публиковала работы, посвященные  $TbNi_2Ge_2$ . В работе [A108] также было обнаружено два перехода:  $T_N = 17$  К,  $T_t = 10.25$  К. Однако, в этой работе сделан вывод, что обе фазы являются соизмеримыми фазами: первая фаза описывается волновым вектором  $\mathbf{k} = (0, 0, 3/4)$ , тогда как вторая фаза (см. рисунок А6) описывается вектором  $\mathbf{k} = (0.5, 0.5, 0.5)$ .

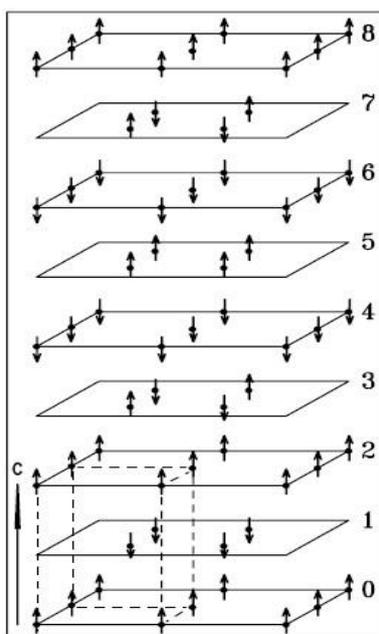


Рисунок А6 - Коллинеарная магнитная структура  $TbNi_2Ge_2$

Следует также отметить, что в работе [A108] указывается величина магнитного момента Tb иона, равная 12.4  $\mu_B$ , что значительно превышает момент свободного иона (9  $\mu_B$ ). Полного описания магнитной структуры TbNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> не сделано до настоящего времени [A109].

Из вышеприведенного обзора литературы видно, что к настоящему времени еще нет полного описания магнитных структур в соединениях типа RM<sub>2</sub>X<sub>2</sub>. Более того, имеющиеся в литературе данные противоречивы даже в отношении какой соизмеримая или несоизмеримая структура реализуется ниже температуры  $T_t$  и какой волновой вектор AM магнитной структуры ниже  $T_N$ . Отсутствие и противоречивость данных не позволяет пока сделать заключение, как AM структура переходит в соизмеримую структуру при понижении температуры.

Предлагаемое нами исследование ориентировано на решение фундаментальной проблемы устойчивости AM магнитной структуры. Как уже выше отмечалось, в соответствии с теоремой Нерста следует ожидать, что, в общем случае, AM структура не может существовать при 0 К, она должна трансформироваться в структуру с равными моментами. Однако, в случае некрамерсовских ионов (например, Tb ион) возможно существование стабильной AM структуры и в основном магнитном состоянии. Чтобы получить надежные данные об AM структуре и ее трансформации в структуру с равными моментами мы проведем нейтронографическое исследование соединений систем Tb(Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> и Tb(Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. При  $x = 0$  эти соединения имеют AM магнитную структуру ниже  $T_N$ , а при  $x = 1.0$  они обладают соизмеримой структурой. Следовательно, при некоторой концентрации  $x$  будет происходить переход от AM к соизмеримой структуре. Детальное исследование этого перехода позволит пролить свет на механизмы, ответственные за этот переход. Можно ожидать также, что в этих соединениях будут реализоваться особый тип доменов (торроидальные домены), которые могут найти применение в системах магнитной записи. Отметим, что коллектив исполнителей имеет большой опыт как в исследовании магнитных структур различных материалов так и в изучении магнитных структур соединений типа RM<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (например, [A110, A111]).

## **A5 Сорбенты**

Высокие температуры и радиационные поля в активной зоне быстрого реактора предъявляют повышенные требования к конструкционным материалам и содержанию примесей кислорода, азота, водорода, кремния и др. в натриевом теплоносителе. Наиболее жесткие требования предъявляются к содержанию кислорода – 2 млн<sup>-1</sup>. Кислород присутствует в натрии в виде окиси Na<sub>2</sub>O, которая, вступая в химические реакции с

конструкционными материалами, приводит к коррозии. Для чистки теплоносителя от кислорода используют так называемые холодные ловушки. Натрий выводится из петли, поступает в охлаждаемый отстойник, зону окончательного охлаждения и, наконец, проходит через фильтр. Этот метод характеризуется малыми скоростями теплоносителя, большими проходными сечениями, значительными перепадами температур, наличием разветвлённых массообменных поверхностей. Температура теплоносителя на выходе из ловушки составляет 120-150°C.

В настоящее время разрабатывается метод очистки натрия от кислорода с помощью высокотемпературного сорбента, помещаемого внутрь контура теплоносителя. Метод является более технологичным и более экономичным. Сорбент разрабатывается в Производственно-научной фирме «Термоксид», являющейся мировым лидером в промышленном производстве сферогранулированных неорганических сорбентов на основе труднорастворимых соединений циркония, титана и олова.

Кроме того, в «Термоксиде» будут проводиться работы по созданию сорбента для выведения йода и радиоактивных инертных газов из теплоносителя первого контура АЭС, образующегося в процессе ядерной реакции деления. В качестве материалов для получения сорбентов используются твердые растворы оксидов циркония и алюминия.

Получение новых результатов об особенностях атомной и надатомной структуры сорбентов на основе оксидов циркония является важной и актуальной задачей. Наиболее эффективным методом исследования таких систем является метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН).

Теория и практика метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов достаточно хорошо разработаны в литературе [A112-A118]. Метод является мощным инструментом в решении ряда фундаментальных и прикладных задач. Он широко используется в физике конденсированного состояния, химии, биологии, медицине, материаловедении. Под малыми здесь понимают углы, которые соответствуют пределу векторов рассеяния  $q < 1-10 \text{ нм}^{-1}$  [A112] ( $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ ,  $\theta$  - угол рассеяния,  $\lambda$  – длина волны излучения). Рассеяние возникает в тех случаях, когда в образце имеются частицы размером  $R \sim 1-100 \text{ нм}$ , обладающие достаточным контрастом. Контраст  $\rho$  есть разность плотностей амплитуды когерентного рассеяния нейтронов образца (матрицы)  $\rho_1$  и включенных в него частиц (неоднородностей)  $\rho_2$ :  $\rho = \rho_1 - \rho_2$ . Из угловой зависимости интенсивности рассеяния в малых углах можно получать информацию о надатомной структуре вещества – размерах и форме частиц, их концентрации, фрактальных характеристиках, удельной поверхности пористых и наноразмерных материалов.

Использование нейтронного излучения в данном методе имеет известные преимущества перед рентгеновскими лучами. Прежде всего – это наличие у нейтрона магнитного момента, что делает его незаменимым инструментом в изучении магнитной субатомной структуры вещества. Другое важное отличие нейтронов от рентгеновских лучей заключается в нерегулярной (случайной) зависимости величины амплитуды рассеяния нейтронов от атомного номера химического элемента. Благодаря этому методом малоуглового рассеяния нейтронов можно исследовать объекты, в которых матрица и неоднородности образованы элементами с близкими атомными номерами. В современных дифрактометрах малоуглового рассеяния нейтронов, как правило, используют нейтроны с длиной волны порядка 0,5-1 нм, что позволяет уходить от паразитного двукратного брэгговского рассеяния, интенсивность которого максимальна вблизи нулевого угла.

Надатомная структура веществ характеризуется размерами частиц (пор, выделений), их формой, концентрацией, а пористых и наноразмерных материалов – удельной поверхностью. Еще одной важной характеристикой таких объектов являются фрактальность. Свойства фракталов изучаются математиками уже более ста лет. Однако представления фрактальной геометрии стали использоваться в физике лишь последние 20-30 лет. Это стало возможным, когда пришло понимание того факта, что фрактальные модели применимы для описания целого ряда процессов в физике, химии, биологии и др. [A119]. Количественно фрактальность описывается так называемой фрактальной размерностью. Основным свойством фрактальных образований является самоподобие или самоповторяемость. Структура фрактальной частицы остается неизменной при разных масштабах наблюдения.

Известно [A120], что наиболее надежные данные о фрактальных свойствах материала могут быть получены методом малоуглового рассеяния. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей, нейтронов  $I$  на асимптотике (при относительно больших углах рассеяния  $\theta$ ) характеризуется степенной зависимостью от переданного импульса  $q$ :

$$I(q) \sim q^{-n}, \quad (A1)$$

где  $q = 4\pi\theta/\lambda$ ,  $\lambda$  – длина волны нейтрона,  $n$  – параметр Порода. Для нефрактальных рассеивателей  $n = 4$  (закон Порода). В случае если рассеяние происходит на фрактальных объектах, то показатель степени  $n < 4$  [A121]. Для объемных (массовых) фракталов параметр Порода  $n$  соответствует их фрактальной размерности  $D_V$ :  $n = D_V$ , которая изменяется в пределах  $1 < D_V < 3$ . Объемные фракталы образуются при пиролизе различных материалов, затвердевании коллоидных растворов, полимеризации, коагуляции, в некоторых биофизических процессах и т.д. [A122]. Это рыхлые объекты, плотность массы  $\gamma$  которых зависит от размера сферы наблюдения:  $\gamma \sim r_V^{D_V-3}$ . Чем больше выбранный объем, для которого вычисляется плотность, тем больше в нем пустоты и тем меньше средняя плотность массы.

Другим типом фрактальных объектов является поверхностный фрактал. Идеальный поверхностный фрактальный кластер представляет собой сферическую частицу с негладкой, шероховатой поверхностью. Площадь поверхности такого объекта всегда больше площади поверхности гладкой частицы и зависит от масштаба измерительной линейки. Интенсивность малоуглового рассеяния для поверхностного фрактала тоже описывается степенной зависимостью от вектора рассеяния с нецелым показателем степени, который связан с поверхностной фрактальной размерностью  $D_S$  соотношением  $n = 6 - D_S$ . Параметр  $n$  изменяется в пределах  $3 < n < 4$ , и, следовательно, фрактальная размерность принимает значения  $2 < D_S < 3$ .

Таким образом, для определения фрактальных характеристик объекта достаточно экспериментально оценить величину параметра Порода  $n$ .

Интенсивность малоуглового рассеяния зависит от квадрата контраста:

$$I \sim \rho^2. \quad (A2)$$

Поэтому картина рассеяния от пористого материала и от частиц этого материала в вакууме при одинаковых размерах и концентрации частиц и пор будет идентична. Из вида кривой ничего нельзя сказать о природе рассеивающего объекта. Для обработки экспериментальных результатов всегда нужна дополнительная априорная информация.

В литературе разработаны модели для описания рассеивающих объектов различных типов. Так, для материалов со свойствами поверхностного фрактала используют модель случайного распределения твердой фазы в пространстве. В рамках данной модели сечение рассеяния  $d\Sigma/d\Omega$  описывается эмпирической интерполяционной формулой Дебая-Порода [A123-A125]:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{8\pi\rho^2 cr^3}{\left(1 + A(qr)^2\right)^{\frac{6-D_S}{2}}}, \quad (A3)$$

где  $r$  – радиус корреляции,  $c$  – концентрация частиц,  $A$  – интерполяционный коэффициент, определяемый как

$$A^{\frac{6-D_S}{2}} = \frac{2}{\Gamma(5 - D_S) \sin\left(\frac{\pi}{2}(D_S - 1)\right)}.$$

Здесь  $\Gamma(x)$  – гамма-функция. Корреляционный радиус  $r$  в (A3) по определению – это расстояние, на котором корреляционная функция (описывающая распределение частиц твердой фазы в образце) изменяется в  $e$  раз. Длина корреляции  $l=2r$  в первом приближении рассматривается как размер рассеивающей частицы.

Используя для описания экспериментально измеренных величин в качестве модельной функции выражение (A3), определяют размер неоднородностей, их объемную долю в образце, величину фрактальной размерности. Чувствительность метода очень высока. Он позволяет определять размеры частиц порядка от 1 до 100 нм и концентрации от сотых долей процента.

При моделировании процесса рассеяния на объемном фрактале обычно используют следующее выражение [A126]:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi\rho^2 c(1-c)\Gamma(D_V - 1)r_0^{3-D_V} r^{D_V}}{qr(1+(qr)^2)^{\frac{D_V-1}{2}}} \sin((D_V - 1) \arctan(qr)), \quad (A4)$$

где  $r_0$  – размер частиц, из которых образован фрактальный кластер,  $r$  – размер самого фрактального кластера,  $c$  – объемная доля, занимаемая фрактальными кластерами. Априорно задавая величину  $r_0$ , из условия наилучшей подгонки модельной функции к экспериментальным сечениям определяют размер кластеров  $r$ , их плотность  $c$ , фрактальную размерность  $D_V$ .

Укажем еще на один тип объектов, субструктура которых характеризуется неоднородностями со степенным распределением по размерам [A127]. Интенсивность рассеяния в этом случае подчиняется степенному закону во всем угловом интервале наблюдения, а показатель степени  $n$  может принимать значения  $1 < n < 7$ . При построении модели для таких объектов вводят функцию распределения частиц по размерам  $N(R)$  в виде [A14]:

$$N(R) = \begin{cases} 0, & R < R_{\min}; \\ B \left( \frac{R_{\min}}{R} \right)^{3+\Delta}, & R_{\min} \leq R \leq R_{\max}; \\ 0, & R > R_{\max}. \end{cases}, \quad (A5)$$

Здесь  $B = N(2+\Delta)/R_{\min}$ ,  $N$  – полное число частиц,

$$\int_0^{\infty} N(R) dR = N, \quad (A6)$$

а величина  $\Delta$  выражается через параметр Порода  $n$ :  $\Delta = 4 - n$ .

Сечение рассеяния в этом случае записывается как

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^3 \rho^2 N (2 + \Delta) R_{\min}^6 (qR_{\min})^{-n} \int_{qR_{\min}}^{qR_{\max}} x^{-\Delta} J_{3/2}^2(x) dx, \quad (\text{A7})$$

где  $J_{3/2}(x)$  – функция Бесселя первого рода.

Субструктура таких объектов характеризуется минимальным размером частиц  $R_{\min}$ , их средним размером  $\bar{R}$ , плотностью  $N$  и концентрацией  $C$ . Эти характеристики связаны соотношениями:

$$\bar{R} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} RN(R) dR, \quad (\text{A8})$$

$$C = \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} R^3 N(R) dR. \quad (\text{A9})$$

В проекте будет исследована атомная и надатомная структура образцов твердых растворов оксидов циркония  $ZrO_2-Al_2O_3$ . Это соединение синтезировано в фирме «Термоксид» (г. Заречный Свердловской обл.) и будет использовано в качестве сорбента для очистки металлического теплоносителя атомного реактора от кислорода, йода и инертных газов.

Диоксид циркония широко используется в практике в качестве адсорбентов, катализаторов, компонента керамики, эмалей, стекол, защитных покрытий и пр. Методам синтеза материалов на основе двуоксида циркония и исследованию их свойств посвящено значительное количество работ, ссылки на которые можно найти, например, в [A128, A129]. Как правило, оксид циркония  $ZrO_2$  имеет моноклинную решетку с пространственной группой  $P2_1/c$  при комнатной температуре. При повышении температуры происходят структурные переходы в тетрагональную  $P4_2/nmc$  (около 1445 К) и кубическую  $Fm\bar{3}m$  (начиная примерно с 2620 К и вплоть до точки плавления, 2983 К) фазы [A130]. При давлении 3,5 ГПа наблюдается переход в орторомбическую структуру  $Pbca$  при 293 К [A131].

Высокотемпературные фазы  $ZrO_2$  могут быть получены при комнатной температуре путем создания вакансий в анионной подрешетке диоксида растворением окислов алюминия, кальция, иттрия, магния и др. [A128, A129, A132, A133]. Вид и концентрация модифицирующих добавок, а также метод синтеза, сдвигают температурный интервал существования высокотемпературных фаз в широких пределах. Для низкотемпературного синтеза твердых растворов применяют совместное осаждение гидроксидов металлов с последующей сушкой геля и отжигом материала [A128]. В последнее время все большее

распространение находит золь-гель процесс получения оксидов на основе циркония [A134]. Золь-гель метод за счет регулирования процессов гидролиза, полимеризации и оксидации ионов металлов в водном растворе и последующего гелирования капель золя и сушки геле-сфер позволяет получать материалы с воспроизводимыми свойствами и однородным распределением компонентов в виде сферических механически прочных гранул заданного состава и размера [A135].

Следует отметить, что проблема создания подобных улавливающих систем становится особенно актуальной в связи с предстоящим развитием атомной энергетики на основе быстрых реакторов.

### **А6 Исследования новых сверхпроводников**

В последние широкое развитие получили фундаментальные исследования, посвященные изучению нового класса веществ – так называемых необычных сверхпроводников с аномальным типом куперовского спаривания, и именно в этом направлении можно ожидать появления новых фундаментальных представлений о физике конденсированного состояния и создания новых функциональных материалов с уникальными свойствами. К таким системам относятся слоистые Fe- и Cu-содержащие высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), квазиодномерные органические соединения, системы с тяжелыми фермионами, легированные полупроводники и др. Пониженная размерность таких сильнокоррелированных металлических систем приводит к электронным нестабильностям типа волны спиновой (SDW) или зарядовой (CDW) плотности, возникающих из-за нестинга различных квазипараллельных участков одной или нескольких листов поверхности Ферми. Близость сверхпроводящего состояния в этих системах к переходам типа SDW (CDW) и куполообразная форма фазовой диаграммы существования сверхпроводящего состояния в зависимости от допинга или внешнего давления дает основания предполагать в системах такого типа необычный (нефононный) механизм сверхпроводимости, при котором квазичастицами, приводящими к куперовскому спариванию, являются магнитные (электронные) возбуждения. Аномальный тип спаривания с необходимостью приводит к знакопеременной щелевой функции с необычной симметрией (например, d-типа для Cu-содержащих или  $s^{\pm}$  для Fe-содержащих ВТСП) [A136]-[A138] и, как следствие этого, необычной зависимости температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  от концентрации центров немагнитного рассеяния электронов (немагнитных примесей или радиационных дефектов). Если в обычных сверхпроводниках с фононным механизмом сверхпроводимости и простой симметрией щели s-типа немагнитные примеси (радиационные дефекты) не влияют на  $T_c$  (теорема Андерсона), то в системах с аномальным

типом спаривания происходит быстрое и полное подавление  $T_c$ , которое описывается универсальным уравнением Абрикосова-Горькова (АГ).

Облучение быстрыми нейтронами является наилучшим методом создания однородно распределенных в атомном масштабе немагнитных центров рассеяния электронов в металлах. Так, например, для обычных сверхпроводников с электрон-фононным взаимодействием немагнитное рассеяние не является распаривающим (температура сверхпроводящего перехода  $T_c$  в случае изотропного однозонного сверхпроводника не меняется). Тем не менее, для более сложной зонной структуры, для которой сверхпроводящая щелевая функция  $\Delta(E)$  сильно анизотропна или имеет различную величину для различных листов поверхности Ферми, достаточно сильное рассеяние может приводить к эффективному «усреднению»  $\Delta(E)$ , приводящему к некоторому уменьшению  $T_c$ . Кроме того, подобные эффекты усреднения для других спектральных функций, плотности фононных состояний  $F(\omega)$  и плотности электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ , могут приводить к уменьшению или (в более редких случаях) увеличению  $T_c$ . В любом случае  $T_c$  остается конечной, если  $N(E_F)$  отлична от нуля. Напротив, немагнитное рассеяние является распаривающим в случае необычных сверхпроводников, для которых квазичастицами, приводящими к куперовскому спариванию электронов, вместо фононов являются магнитные возбуждения. Различные знаки щелевой функции  $\Delta(E)$  для различных участков поверхности Ферми из-за ее эффективного усреднения при немагнитном рассеянии приводят к  $\Delta(E) = 0$  и, следовательно, к полному подавлению сверхпроводимости. Таким образом, облучение быстрыми нейтронами как метод создания однородных в атомном масштабе немагнитных центров рассеяния является тестовым для получения новых фундаментальных научных данных о механизме сверхпроводимости в необычных сверхпроводниках. Такой подход успешно применялся ранее для изучения Cu-содержащих ВТСП [A139, A140], а в последнее время и Fe-содержащих ВТСП [A141, A142, A143]. Использование метода радиационного разупорядочения может быть успешно применено и для поиска таких соединений, для которых быстрое падение  $T_c$  при облучении также указывало бы на возможный нефононный механизм сверхпроводимости. Такими кандидатами на необычную сверхпроводимость могут быть соединения, содержащие ферромагнитные или (и) редкоземельные элементы (как, например,  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ ) [A144-A145], особенно в тех случаях, когда существующие теоретические или экспериментальные оценки явно указывают на неэффективность электрон-фононного механизма сверхпроводимости.

В случае Fe-содержащих ВТСП наибольший интерес представляет хорошо упорядоченная система типа  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ , так как атомы Ba находятся вне кристаллографических плоскостей FeAs, тогда как системы типа  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  уже содержат существенное

количество дефектов (магнитных рассеивателей) в FeAs-плоскостях, что затрудняет изучение эффектов немагнитных примесей. Другие интересные системы – это  $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{12}$  ( $T_c = 8.3$  К) и  $\text{Sc}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  ( $T_c = 8.6$  К), для которых предварительные исследования показали быструю и полную деградацию сверхпроводимости со скоростью, соизмеримой с той, что наблюдалась в Cu- и Fe-содержащих ВТСП. Предполагается изучение радиационных эффектов при последовательных облучениях образцов быстрыми нейтронами при температуре  $50 \pm 10^\circ\text{C}$  в широком интервале флюенсов  $\Phi = 1 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{20}$   $\text{см}^{-2}$  (концентрация радиационных дефектов увеличивается) и после изохронных отжигов облученных образцов в интервале температур  $100 - 1000^\circ\text{C}$  (концентрация дефектов уменьшается).

Основная задача исследований – сравнение экспериментальных результатов с существующими теоретическими моделями, для чего можно использовать универсальное уравнение Абрикосова-Горькова, справедливое в случае механизма сверхпроводимости, приводящего к знакопеременной щели и описывающее подавление сверхпроводимости при рассеянии на немагнитных примесях (дефектах):

$$\ln(1/t) = \psi(g/t + 1/2) - \psi(1/2), \quad (\text{A10})$$

где  $g = \hbar/(2\pi k_B T_{c0} \tau) = \xi_0/l_{tr}$ ,  $\psi$  – дигамма функция,  $t = T_c/T_{c0}$ ,  $T_{c0}$  и  $T_c$  – сверхпроводящие температуры исходного и разупорядоченного состояний,  $\xi_0 = (\hbar v_F)/(2\pi k_B T_c)$ . Уравнение (A10) описывает уменьшение  $T_c$  как функция  $\tau$ ; сверхпроводимость полностью подавляется при  $g > g_c = 0.28$ . Безразмерный параметр  $g$  может быть также выражен через экспериментально измеряемые величины:  $g = (\hbar \rho_0)/(2\pi k_B T_c \mu_0 \lambda_c^2)$ , где  $\lambda_c$  – сверхпроводящая глубина проникновения.

Однако непосредственное сравнение модели Абрикосова-Горькова с экспериментом оказывается проблематичным по нескольким причинам. Во-первых, непосредственное измерение времени релаксации  $\tau$  – это очень сложная задача; его можно определить как  $\tau = (m^* R_H)/(e \rho_0)$ , где  $m^*$  – зонная электронная масса,  $R_H$  – коэффициент Холла, но это соотношение справедлива лишь для простой однозонной модели. Реальная зонная структура намного сложнее; для соединений типа  $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  поверхность Ферми состоит из двух дырочных и двух электронных цилиндров, так что определение  $\tau$  через  $R_H$  и  $\rho_0$  в принципе невозможно. Во-вторых, величина  $\tau$ , которая входит в уравнение Абрикосова-Горькова, относится только к межзонному рассеянию типа электроны-дырки; оно составляет лишь часть от полного, которое включает в себя еще внутризонное рассеяние типа электроны-электроны и дырки-дырки, а также межзонное типа электроны-дырки. Поэтому определение  $g$  через, например,  $\rho_0$  и  $\lambda_c$  всегда переоценивают скорость уменьшения  $T_c$ . Действительно, проведенные исследования различных Fe-содержащих соединений [A141-

A146] показали, что  $T_c \rightarrow 0$  при  $g \approx 1.5$ , что на фактор  $\sim 5$  больше  $g_c = 0.28$ . Более корректно вычисление  $g$  из соотношения  $g = \xi_0/l_{tr}$ , используя соотношения для наклона второго критического поля  $-dH_{c2}/dT = \phi_0/(0.69 \cdot 2\pi\xi^2 T_c)$ , где  $1/\xi^2 \approx 1/\xi_0(1/\xi_0 + 1/l_{tr})$ , а величины  $\xi_0$  и  $l_{tr}$  определять независимо, анализируя зависимости  $dH_{c2}/dT$  от  $\rho_0$ ; в этом случае как  $\xi_0$ , так и  $l_{tr}$  к одному и тому же типу электронного взаимодействия, независимо от конкретной топологии поверхности Ферми.

Чтобы такой способ определения  $g$  был эффективным, необходимо, во-первых, исследовать достаточно хорошо упорядоченные исходные системы (именно такие как  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ ), для которых  $l_{tr} \geq \xi_0$ , чтобы анализ зависимостей  $dH_{c2}/dT$  от  $\rho_0$  был возможен. Во-вторых, необходимо корректно определить саму величину  $dH_{c2}/dT$ , что является довольно сложной задачей, так как из-за значительных сверхпроводящих флуктуаций при  $T > T_c$  (и, кроме того, существенной неоднородности образцов по составу) зависимости  $H_{c2}(T)$  оказываются сильно нелинейными (типично с положительной кривизной при  $H < 0.5$  Тл и положительной кривизной при  $H > 5$  Тл). Выход состоит в том, чтобы учесть вклад сверхпроводящих флуктуаций в случае наиболее часто используемого резистивного метода, или использовать другие методы, например измерения теплоемкости или холловского коэффициента  $R_H$ . Отметим, что сверхпроводящие флуктуации (в отличие, например, от проводимости), дают пренебрежимо малый вклад в  $R_H$  и, таким образом, определение наклона второго критического поля при анализе кривых  $R_H(T)$ , становится более определенным.

#### **A7 Радиационные эффекты в железо-никелевых сплавах**

В ИФМ УрО РАН интенсивно ведется изучение эффектов, вызванных облучением различных систем потоками быстрых нейтронов (радиационное разупорядочение атомного масштаба). В качестве средства радиационного разупорядочения нейтроны, в отличие от заряженных частиц (протоны, электроны), обеспечивают практически макрооднородное по объему облучение массивных образцов. Помимо того, что такое воздействие является следствием эксплуатации материалов в технике специального назначения, оно является также уникальным технологическим приемом, позволяющим получать состояния вещества зачастую недостижимые никакими другими методами. При этом, поскольку облучение быстрыми нейтронами является каскадообразующим, в облучаемой однородной матрице возникают микроскопические области радиационных повреждений с перестроенной структурой, что фактически превращает исходную матрицу в наноматериал. Изучение отклика кристаллов на такое воздействие позволяет получать уникальную информацию об

особенностях их электронной и решеточной подсистем, определяющих экстремальные физические свойства вещества в исходном, необлученном состоянии. Главным методом изучения трансформаций структурного состояния облученных быстрыми нейтронами веществ является метод дифракции тепловых нейтронов. В результате этих исследований устанавливаются пространственные картины послекаскадных областей, обусловленных торможением первично выбитых быстрыми нейтронами атомов в кристаллической решетке сплавов и соединений, а также микроскопические механизмы, определяющие физические свойства указанных сплавов и соединений в неравновесных состояниях после радиационного воздействия.

К настоящему времени для анализа кристаллических структур рентгено- и нейтронно-дифракционными методами общеупотребительным и стандартным стал высокоуниверсальный программный пакет FullProf. Однако следует отметить, что для исследования структур специфических систем зачастую требуются более специализированные инструменты.

Среди сообщений и публикаций, обративших на себя внимание рассмотрением таких новых методик, можно упомянуть [A147], где для анализа дифрактограмм предлагается модель зависящих от ориентации взаимодействий между зернами образца. Такая модель представляется весьма разумной при учете поверхностной анизотропии в тонких пленках или на поверхности объемных поликристаллов. Развитию методов анализа напряжений в сильнотекстурированных слоях посвящена работа [A148], где предложен метод анализа напряжений в присутствии сильной текстуры.

в работе [A149] констатируется, что к настоящему времени произошло осознание того факта, что при анализе результатов экспериментов по исследованию структуры наносистем нельзя исходить из теорий и формул, применяемых при изучении “обычных” материалов. В противном случае упускается из виду тот факт, что атомная структура поверхностного слоя нанокристалла может отличаться от структуры его внутренних слоев. При исследовании наносистем возникают и те же вопросы, что и для обычных кристаллических материалов, для которых определяются размер зерен и их распределение по размерам, напряжения, дислокации и другие дефекты. Но при анализе данных для нанокристалла представляется необходимым исходить из некоей модели его кристаллической структуры.

В сообщении [A150] также подчеркивается, что дифракционные картины от наночастиц размером менее 4 нм характеризуются широкими максимумами. Стандартная техника анализа, основанная на формулах Ритвелда не работает в таких случаях, поскольку предназначена для совершенных периодических кристаллов. Для малых наночастиц должна

учитываться конечность их размера. Кроме того, наночастицы содержат большое количество различных дефектов, т.е. отклонений от дальнего порядка, что также требует использования адекватных методов анализа. В качестве такого метода могут использоваться симуляционные расчеты с использованием модельных парных функций распределения. Анализ локальной структуры с помощью PDF может давать детальную информацию о форме, размерах, дефектах наночастиц. Примером такой работы может служить [A151]. Авторам для полного понимания свойств исследуемой системы и механизма кислородной диффузии необходимо было определить локальные ( $r \leq 5-10 \text{ \AA}$ ) и средние (несколько нанометров) искажения, индуцированные допирование ионами Gd структуры флюорита. Анализ дифракционных данных с использованием PDF позволил утверждать, что хотя дальний порядок в системе хорошо описывается структурой флюорита ( $Fm-3m$ ) для  $x < 0.5$  и структурой ( $Ia-3$ ) для  $x \geq 0.5$ , ближний порядок  $G(r)$  удастся корректно интерпретировать только в предположении фазовой сепарации с формированием наноразмерных капель, обогащенных  $Gd_2O_3$  и  $CeO_2$ . Длина структурной когерентности для таких неоднородностей оценивается в  $6-10 \text{ \AA}$ . Метод PDF был использован также для анализа дифракционных данных и для других веществ (органический краситель кинархидон и допированный алюминием псевдорутил).

К этим же проблемам относится и сообщение [A152], где также рассматривается проблема анализа дифракционных данных. Фигурирующий в стандартных формулах дифракционного анализа фактор Дебая-Валлера возникает при теоретическом рассмотрении в пренебрежении конечностью образца и предположении эргодичности системы. Эти два предположения, вообще говоря, не справедливы для наночастиц. Это было подтверждено численными расчетами с использованием метода молекулярной динамики.

Порошковая дифракция является мощным инструментом для изучения различных физических и химических аспектов микроструктуры нанокристаллических материалов. Она дает информацию о кристаллической структуре, размере кристаллитов и микро- и макронапряжениях в системе. Опыт исследований наносистем показал, что и для них применение стандартных методов и программных пакетов при анализе экспериментальных результатов зачастую ведет к ошибкам. Трудности при дифракционном структурном анализе нанокристаллов возникают вследствие двух причин: отклонения от закона Брэгга и зависимости постоянных решетки от размеров частицы. Последний эффект обусловлен зависимостью длины связей в частице от состояния ее поверхности. Целям анализа может помочь использование специальных моделей [A153]. Среди представляющих интерес и важных для понимания проблем анализа результатов работ можно отметить также [A154], где для обеспечения качественной подгонки расчетной и экспериментальной дифрактограмм

пришлось применить модель с двумя факторами Дебая-Валлера для внутренних и поверхностных атомов наночастиц.

Проводимое нами в рамках проекта исследование железо-никелевых сплавов направлено на изучение проблем радиационной стойкости реакторных сталей.

Стратегия ускоренного развития атомной энергетики России, предусматриваемая НТП, базируется на концепции естественной безопасности и предполагает использование замкнутого топливного цикла. Безальтернативной основой развития атомной энергетики являются реакторы на быстрых нейтронах. Помимо высоких эксплуатационных качеств, надежности и безопасности, способности к воспроизводству ядерного топлива, они могут быть экономически эффективными при промышленном использовании. Это связано с возможностью новых конструктивных решений и достижения глубоких выгораний топлива – до 20% т.а. Использование реакторов на быстрых нейтронах предъявляет повышенные требования к радиационной стойкости реакторных материалов, в частности, оболочек ТВЭЛов.

Применение методов структурной нейтронографии в сочетании с традиционными методами реакторного материаловедения позволяет надеяться значительно сократить время до получения конечного результата и позволит получить дополнительную информацию для понимания физики радиационных повреждений.

Компромиссный выбор материалов для элементов быстрых реакторов, удовлетворяющий одновременно всем специфическим ядерно-физическим требованиям и жестким условиям эксплуатации в высокотемпературных полях интенсивного реакторного облучения при повышенных термомеханических нагрузках, в коррозионных средах, представляет собой до настоящего время серьезную проблему. Наиболее усложняют выбор материалов процессы, возникающие в определенных температурных интервалах при высоких флюенсах нейтронов и приводящие к существенному неоднородному накоплению деформации конструкций, такие как, явления радиационной ползучести и вакансионного распухания конструкционных материалов. Им сопутствует охрупчивание материалов, проявляющие в различных интервалах температур облучения и повреждающих доз. Для окончательного выбора перспективных материалов для атомной энергетики жизненно необходимо знание механизмов взаимодействия быстрых нейтронов с веществом, возможность предсказания поведения материалов и оценка времени сохранения механических свойств. Именно поэтому с самого зарождения атомной промышленности усилия многих групп ученых во всем мире были направлены на исследования радиационной стойкости материалов и процессов, происходящих под облучением. Как обычно шли по пути от простого к сложному, поэтому наряду с

техническими материалами исследовались широко так называемые «модельные» вещества и сплавы. По мере накопления материала издавались монографии, в которых аккумулировались экспериментальные данные и теоретические представления [A155]-[A161].

Из широкого спектра предлагаемых к использованию в активных зонах эксплуатируемых и разрабатываемых ядерных реакторов материалов наибольший интерес в качестве конструкционных материалов представляют аустенитные нержавеющие стали. Аустенитные нержавеющие стали широко используются в технических приложениях благодаря своей прочности и высокой коррозионной стойкости. Однако, к сожалению, ограничивающим использование аустенитных нержавеющих сталей как конструкционных материалов для быстрых реакторов и реакторов будущих поколений, главным фактором до настоящего времени является радиационное распухание.

Внутренние напряжения в этих материалах возникают в процессе изготовления, механической обработки и под действием внешних нагрузок в процессе эксплуатации. Особый интерес представляет изучение таких процессов, как крип, выпадение мартенситной фазы, усталостное циклирование, пластические деформации и влияние текстуры на упругие свойства. Переход из аустенитной в мартенситную фазу может быть индуцирован закалкой, пластической деформацией и радиационным воздействием. Аустенитная ГЦК-структура превращается в искаженную тетрагональную мартенситную решетку. Степень искажения сильно зависит от содержания углерода, и для низкоуглеродистых сталей эта тетрагональная структура не слишком отличается от ОЦК-решетки железа.

Существенным недостатком аустенитных сталей является их склонность к вакансионному распуханию. Так, например, аустенитные нержавеющие стали типа X16H15M3B после облучения флюенсом 20-40 смещений на атом (сна) начинают быстро распухать, увеличивая свой объем с интенсивностью 0.5–1.0 %/сна. Существуют различные способы ослабления распухания: предварительная холодная пластическая деформация; легирование аустенитных сталей малыми количествами (0.2–1.0 мас. %) таких элементов как кремний или титан, либо редкоземельных элементов. Однако, при высоких дозах облучения эти приемы становятся малоэффективными.

Известно, что изоморфное выделение частиц  $\gamma'$ -фазы  $Ni_3Ti$  в аустенитных реакторных сплавах в процессе нейтронного облучения сдерживает их радиационное распухание. Ранее в [A162] были предложены радиационно-стойкие реакторные стали типа X16H15M3T1 с радиационно-индуцированным интерметаллидным старением. Одной из возможных причин сдерживания распухания является усиление рекомбинации точечных дефектов в областях микронапряжений, возникающих вокруг каждой когерентной  $\gamma'$ - частицы из-за разницы параметров ГЦК решеток аустенитной матрицы и частицы [A163]. Однако, единой точки

зрения на роль границ раздела между матрицей и когерентным выделением ( $\gamma/\gamma'$ ) в настоящее время нет. Так, некоторые исследователи считают, что  $\gamma/\gamma'$  границы раздела оказывают слабое влияние на зарождение и рост скоплений радиационных дефектов, т.к. когерентные напряжения малы и упругие взаимодействия будут незначительны. В этом случае причина уменьшения радиационной повреждаемости заключается в разнице химического состава  $\gamma$  и  $\gamma'$  фаз и, соответственно, в разной скорости генерации френкелевских пар и различиях в диффузионных характеристиках [A164]. В [A165] изучалось влияние фактора несоответствия параметров решетки матрицы высоконикелевого сплава ( $a_{\gamma}$ ) и когерентных выделений  $\gamma'$ -фазы ( $a_{\gamma'}$ ) на порообразование при электронном и нейтронном облучениях. По мнению этих авторов, высокий положительный фактор несоответствия ( $a_{\gamma'} > a_{\gamma}$ ) препятствует зарождению микропор в окрестности частиц выделений, тогда как отрицательный фактор способствует этому процессу.

Чрезвычайно важной, несомненно, является надёжная информация о локальных напряжениях, возникающих в облучаемых материалах при введении радиационных дефектов атомного масштаба и определяющих основные процессы структурно-фазовых превращений. Именно, методы, основанные на дифракции нейтронов, дают уникальную надёжную объёмную информацию о природе образования и растворения фаз под воздействием облучения.

В качестве примера прикладных нейтронных исследований можно привести работу [A166], где изучали низкоуглеродистые аустенитные стали, содержащие некоторое количество мартенсита, возникшего под действием пластической деформации во время усталостного циклирования.

Необходимо отметить, что в последние годы в изучении процессов радиационного повреждения реакторных сталей был получен целый ряд как фундаментальных, так и имеющих прикладное значение новых результатов.

Методом мёссбауэровской спектроскопии исследовано растворение дисперсных интерметаллидных  $Ni_3Me$  ( $Me = Ti, Al, Zr$ ) частиц в матрицах ГЦК Fe-Ni-Me сплавов при 340К в каскадах смещения нейтронов. Установлено влияние предварительного старения, размеров частиц и конкурирующих радиационно-ускоренных процессов на скорость растворения интерметаллидов. Проведено сопоставление закономерности растворения частиц в каскадах смещения нейтронов и при интенсивной деформации [A167].

Радиационно-индуцированное расслоение твёрдого раствора инварного сплава Fe-34.7at.% Ni изучалось с помощью определения остаточного сопротивления и коэффициента температурного расширения. Были обнаружены рост остаточного сопротивления на 20% и

увеличение ТКР до  $10^{-5} \text{ K}^{-1}$  при дозе электронного облучения  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ . При этом наблюдалась почти линейная связь между остаточным сопротивлением и ТКР. Кинетика расслоения остается той же при разных температурах. Вакансионные кластеры, формирующиеся при облучении, действуют как стоки точечных дефектов. Показано, что изохронные отжиги облученного сплава при температурах 320-500 К сопровождаются диссоциацией вакансионных кластеров, протекающей в несколько стадий. Свободная миграция вакансий ведет к дальнейшему расслоению [A168].

С помощью аннигиляции позитронов изучено влияние однородно распределенных интерметаллических наночастиц (1 – 8 nm) на эволюцию под воздействием электронного облучения вакансионных дефектов в ГЦК сплавах на основе Fe-Ni при температурах 300, 423 и 573 К. Установлено, что когерентные наночастицы  $\text{Ni}_3\text{Al}(\text{Ti})$  ингибируют накопление суб-нанометровых вакансионных кластеров. Эффективность этого процесса зависит от типа, размера и плотности распределения наночастиц немонотонно и возрастает при повышении температуры. Кроме того в Fe-Ni-Al сплаве наблюдается радиационно-индуцированная нуклеаризация частиц of  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . [A169].

Методом сканирующей туннельной микроскопии исследованы процессы образования и роста выделений  $\gamma'$ -фазы в сплаве Fe-35Ni-3Ti при отжигах и при облучении электронами 5 МэВ. Показано, что облучение ускоряет образование выделений. И в закаленном сплаве и в состаренном при 923 К сплаве, содержащем выделения размером около 12 нм, облучение при 573 К приводит к образованию выделений размером около 4 нм. Кинетика образования выделений соответствует закономерности  $d^3 \sim (Dt)$ . При этом облучение при 573 К увеличивает коэффициент диффузии в 5,5 раз по сравнению с изотермическим отжигом при этой температуре [A170].

Выяснен структурный механизм старения стали 0,40C-4,0Cr-18Mn-2V (40X4Г18Ф2) при 600 и 700<sup>0</sup>С (выделение кластеров и карбидных частиц VC) и проанализировано его влияние на величину упругой микродеформации решетки аустенитной матрицы. Нейтронографическим методом определен уровень микроискажений решетки  $\Delta d/d$  в стали 40X4Г18Ф2 в результате старения при 600 и 700<sup>0</sup>С. Образование предвыделений (кластеров) при 600<sup>0</sup>С (1-12 ч), практически не приводит к появлению или росту общего уровня микроискажений  $\Delta d/d$  в аустенитной матрице, несмотря на наличие локальных упругих напряжений вокруг кластеров размером 2,5-4 нм. Наибольший рост общего уровня микроискажений происходит на начальных этапах высокотемпературного старения (700<sup>0</sup>С, 1-6 ч):  $\Delta d/d$  растет от  $1,0 \cdot 10^{-4}$  до  $9,1 \cdot 10^{-4}$ . Дальнейшее увеличение времени старения до 12 ч снижает микроискажения ( $\Delta d/d = 7,2 \cdot 10^{-4}$ ), что объясняется перестариванием с коагуляцией частиц и потерей твердости. Максимальные значения микроискажений решетки при

карбидном старении при  $700^{\circ}$  в стали 40X4Г18Ф2 с пределом текучести около 800 МПа составляют  $\Delta d/d_{\max} \sim 0,09\%$ , чему соответствуют остаточные одноосные микронапряжения  $\sim 200$  МПа [A171].

Образцы стали ЭК-181 исследованы методом дифракции тепловых нейтронов в интервале температур 15 – 973 К на реакторе ИБР-2. Из дифракционных спектров по методу Ритвельда рассчитаны температурные зависимости параметра кристаллической решетки, внутренних напряжений 3-го рода и фактора Дебая-Валлера этой стали. В области низких температур ход температурной зависимости параметра решетки в стали ЭК-181 не соответствует таковому в чистом железе и бинарных железо-хромистых сплавах с 12 и 16% Cr. Наряду с этим замечено уширение рефлекса (200) в дифракционных спектрах стали ЭК-181 и сплава Fe-12Cr, не наблюдаемое на спектрах Fe-16Cr и чистого железа [A172].

Методом нейтронной дифракции исследованы внутренние напряжения в образцах, вырезанных из реального корпуса реактора ВВЭР-1000. Обнаружено хорошее соответствие экспериментальных данных проводившимся ранее теоретическим расчётам. Тангенциальные напряжения в феррите на границе раздела фаз феррит – аустенитное покрытие являются сжимающими, что позволяет считать изделие имеющим высокую стойкость к коррозионному растрескиванию. [A173]

Получены экспериментальные результаты о влиянии водорода (300 ат. ppm), радиогенного гелия и низкотемпературного нейтронного облучения (77 К) на свойства перспективных сталей: аустенитной 16Cr15Ni3Mo1Ti и аустенитно-мартенситной 16Cr9Ni3Mo. Показано, что насыщение водородом приводит к увеличению предела текучести, причем в мартенситной фазе он возрастает больше чем в аустенитной. Облучение быстрыми нейтронами существенно увеличивает предел текучести обеих сталей. Проведены оценки изменения предела текучести двухфазной стали и ее фазовых составляющих при низкотемпературном нейтронном облучении. Перекрытие каскадов смещения при облучении начинается при флюенсе больше, чем  $1.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$  [A174].

Методом нейтронографии высокого разрешения определены остаточные напряжения под наплавкой (аустенитная нержавеющая сталь) на металле (феррит 15ХГМФАА) корпуса реактора ВВЭР-1000. Напряжение в феррите, параллельное границе раздела наплавки и корпуса, носит сжимающий характер порядка ( $\sigma \approx -150$  МПа) непосредственно под наплавкой и далее линейно уменьшается по абсолютной величине при движении вглубь основного металла. На расстоянии 17 мм от границы фаз напряжение принимает нулевое значение. Нейтронографические данные качественно согласуются с данными по методу разрезания. Нормальное к границе раздела напряжение также носит линейный характер. Оно меняется от растяжения в 70 МПа под наплавкой до нуля на глубине 30 мм. Напряжение в наплавке не

было определено из-за ее высокой текстуры и сильной вариации состава по основным легирующим элементам. Модуль Юнга, вычисленный с учетом текстурированности материала наплавки, имеет минимальное значение равное 110.7 ГПа в направлении, перпендикулярном к наплавке [A175].

Рентгеновские исследования облученных нейтронами образцов чистых ГЦК и ОЦК металлов показали, что возникающие при облучении пары Френкеля (межузельный атом и вакансия) имеют разную подвижность в процессе облучения, которая зависит от температуры [A176]-[A181]. Проявлением таких дефектов на рентгенограмме является смещение рефлексов и возникновение дополнительного диффузного рассеяния [A182].

Ферритно-мартенситные коррозионно-стойкие стали являются приоритетными кандидатными материалами оболочек и чехлов ТВС быстрых реакторов и первой стенки термоядерных реакторов для возможной замены сильно распухающих дорогостоящих сталей аустенитного класса, являющихся на сегодняшний день основным конструкционным материалом активной зоны реакторов на быстрых нейтронах. Эти материалы характеризуются малой наведенной активностью, низким по сравнению с аустенитными сталями вакансионным распуханием, низкой ползучестью, высокой степенью устойчивости к высокотемпературному и гелиевому охрупчиванию [A183]. Рассматриваются возможности применения хромистых сталей в качестве конструкционного материала бланкета и рабочей камеры ТЯР. Имеющиеся в настоящее время данные свидетельствуют о весьма высокой стойкости этих сталей против распухания. Например, при флюенсе  $\sim 150$  СНА распухание составляет около 0.5 %, что примерно на два порядка ниже распухания аустенитных сталей. Хромистые стали не подвержены высокотемпературному радиационному охрупчиванию (ВТРО, при 600-750<sup>0</sup>С) и охрупчиванию при умеренных температурах (450-550<sup>0</sup>С), что выгодно отличает их от аустенитных сталей, склонных к ВТРО, но проявляют склонность к низкотемпературному радиационному охрупчиванию (ниже 350<sup>0</sup>) [A184]. Поэтому весьма актуальны исследования, направленные на выявление причин приводящих к низкотемпературному охрупчиванию хромистых сталей и поиску методов преодоления этого недостатка. В таких исследованиях, методы, основанные на дифракции тепловых нейтронов, дают уникальную объемную информацию о структуре, внутренних напряжениях и природе образования и растворения фаз под воздействием облучения.

Из приведенной выше информации достаточно очевидно, что основные механизмы и пути ослабления радиационной повреждаемости конструкционных материалов преимущественно связаны с легированием твердых растворов элементами (примесями), вызывающими значительную дилатацию кристаллической решетки. В зависимости от знака и степени несоответствия матрице атомного радиуса легирующего элемента образуются

сжатые или растянутые области. При этом легирующие элементы с малым радиусом атомов (подразмерные) связываются преимущественно с междоузельными атомами, а атомы с большим радиусом (надразмерные) – с вакансиями. Ослабление радиационного распухания связано с задержкой точечных дефектов в этих областях, вследствие чего предотвращается или ослабляется их уход на стоки, и, тем самым, повышается вероятность их рекомбинации. Образование вокруг дислокаций примесных атмосфер (отравление дислокаций) и снижение энергии дефекта упаковки при легировании сопровождается релаксацией упругих напряжений вокруг них, уменьшением эффекта предпочтения (bias – фактора) и усилению рекомбинации разноименных точечных дефектов.

Однако эти механизмы не учитывают развития структурных изменений в процессе облучения. Существование аномальной (усиленной) рекомбинации разноименных точечных дефектов свидетельствует о возможности целенаправленного создания радиационно-стойких материалов и управления радиационным дефектообразованием. В литературе мало опубликованных данных о роли примесей при образовании вакансионных кластеров, в том числе, и в каскадах смещений. Влияние примесей внедрения на процессы повреждаемости практически не изучено. Эти вопросы в последнее время вызывают повышенный интерес и требуют более систематических и комплексных исследований.

К настоящему времени установлено, что эффективность электронного облучения в осуществлении процессов, определяемых радиационно – индуцированной диффузией, в сплавах на основе Ni выше, чем эффективность нейтронного облучения в зависимости от дозы в 8-80 раз. Взаимодействие вакансий с примесными атомами приводит к усилению образования вакансионных кластеров в сплавах Fe-Ni. Вакансионные кластеры, как деформационного, так и радиационного происхождения, диссоциируют в одном температурном интервале 350 - 500 К, как в сплавах Fe-Ni, так и в чистом никеле. Наличие вакансионных кластеров в твердом растворе снижает радиационно-индуцированные процессы, так как эти кластеры являются стоками для точечных дефектов. Обнаружено, что при облучении быстрыми нейтронами вакансионные дефекты в никеле накапливаются в форме трехмерных вакансионных кластеров, которые создаются на стадии релаксации каскадов смещений. Примесные атомы углерода приводят к уменьшению плотности и размера кластеров. При дозе выше  $10^{-3}$  сна происходит перекрытие каскадов смещений, в результате чего устанавливается квазистационарная концентрация вакансионных кластеров. При электронном облучении происходит накопление моновакансий без образования вакансионных кластеров. При облучении нейтронами вакансии локализуются в кластерах, а при облучении электронами вакансии гомогенно распределены. Проведены оценки накопления вакансионных дефектов в никеле при нейтронном и электронном облучениях до

одинаковой дозы  $10^{-4}$  сна. К началу III стадии выживает 5% и 1.5% вакансий при облучении нейтронами и электронами, соответственно [A185-A187]. Показано, что при низкотемпературном (77 К) нейтронном облучении в ферритных, аустенитных и аустенитно-мартенситных конструкционных сталях и сплавах, когда вакансии неподвижны, в каскадах смещений образуются вакансионные кластеры имеющие другую структуру, чем при температурах облучения, когда вакансии подвижны. Показано, что при нейтронном облучении при флюенсах  $1,5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup> наблюдается перекрытие каскадов смещений и при дальнейшем облучении наблюдается рост вакансионных кластеров при квазистационарной их концентрации. Установлено, что интерметаллидные наночастицы выделений второй фазы типа Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>Ti, Ni<sub>2</sub>Cr в аустенитных сплавах как сформированные отжигом, так и образовавшиеся при облучении, приводят при дальнейшем облучении к уменьшению вакансионного пересыщения в несколько раз [A167], [A174], [A185], [A188]-[A189].

#### **А8 Исследования особенностей структуры магнитных полупроводников**

Интерес к исследованиям физических свойств легированных магнитоактивными ионами двойных соединений A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> (A, B – переменные символов химических элементов в периодической таблице Д.И.Менделеева, а верхние индексы указывают на принадлежность элемента к группе периодической системы) в последние десятилетия обусловлен перспективами их использования в электронно-оптических устройствах [A190-A191] и приборах со спиновой поляризацией тока (устройствах спинтроники) [A192]. Данные материалы относят к разбавленным магнитным полупроводникам (РМП), они особенно привлекательны для создания полупроводниковых магнетиков, что подкрепляется представлением о возможности замещения катионов исходного соединения магнитными ионами с частично заполненными *d*- (или *f*-) оболочками. В качестве легирующих объектов на сегодняшний день выступают в первую очередь атомы *3d*- металлов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) и редкоземельных элементов (Eu, Gd, Er и др.). Как показывают исследования [A193-A195] и ссылки в них], открываются широкие перспективы для управления интересующими физическими свойствами варьированием концентрации, сорта внедренных ионов, выбором матрицы легирования. Трёхэлементный химсостав РМП обеспечивает возможность регулирования зонных и структурных характеристик соединений путём изменения концентрации входящих в него компонентов, а также путем синтеза твёрдых растворов с замещением по катиону (аниону) ионами другого сорта, относящихся к той же группе периодической системы, что и формирующие исходное вещество компоненты. Наблюдаемый полиморфизм матриц для легирования, существование метастабильных состояний РМП с

нехарактерными для них кристаллическими структурами [A196] также могут являться факторами управления их физическими свойствами.

Одной из основных проблем создания РМП для спинтроники на сегодняшний день по-прежнему остаётся задача синтеза веществ, которые обладали бы дальним магнитным порядком при комнатной температуре, при этом сохраняли бы полупроводниковый характер своих транспортных свойств в широком диапазоне температур, включая область существования дальнего магнитного порядка. С точки зрения проектирования электронно-оптических элементов на базе указанных соединений интерес представляет такое свойство допированных материалов, как внутрицентровое излучение внедренного  $3d$ -иона, подразумевающее знание деталей зонной структуры. Однако, обе приведенные проблемы, решаемые на базе двойных полупроводников, оказываются тесно взаимосвязанными. Обе группы свойств – зонных и магнитных – становятся привязанными к тонким особенностям кристаллической структуры полученного допированного соединения; особенно это значимо, когда в качестве допанта используются  $3d$ - ионы разного сорта: их внешняя, в общем случае, несферическая  $d$ - оболочка должна задавать в соединении параметры межатомных взаимодействий и электронного строения для локального окружения, отличные от действующих в однородной матрице, и всё это будет формировать тенденции к трансформации исходной кристаллической структуры. На это же указывает и трудность синтезировать объёмные кристаллы соединений двойных полупроводников, легированных  $3d$ -ионами, с повышенным содержанием допанта [A197]. Только ионы  $Mn^{2+}$  со сферически симметричной  $d$ - оболочкой способны растворяться в матрицах  $A^{II}B^{VI}$  в больших количествах [A197].

Ранее проведёнными нами исследованиями было показано, что внедрённые в полупроводниковую матрицу II-VI магнитоактивные  $3d$ - ионы способны формировать протяжённые нанонеоднородности в кристаллической решётке, геометрия которых зависит от  $3d^n$ - конфигурации ионов примеси [A198-A203]. Кроме того, благодаря эффектам самоорганизации кристаллической решётки, при повышенном содержании чужеродных ионов, ян-теллеровских в выбранном кристаллическом поле, последние способны формировать тенденции к установлению длинноволновых модулированных сверхструктур [A200]. Ещё одним независимым влиянием, способным существенно дестабилизировать решётку матрицы II-VI, может являться склонность некоторых из них к формированию политипов; совместное действие политипии и чужеродных  $3d$ - ионов, при невысоком содержании последних, заключается в аномальном увеличении амплитуд атомных смещений в отдельных выбранных кристаллографических направлениях исходной решётки [A204-A205].

Исходя из изложенного выше краткого введения, целью выполнения настоящей работы является определение влияния сорта магнитоактивных  $3d$ - ионов и атомов халькогена на формирование тонких особенностей кристаллической структуры РМП на основе Zn-халькоген, при повышенных концентрациях растворённой примеси, во взаимосвязи с магнитными свойствами и зонными характеристиками соединений. Более детальная формулировка цели работы будет заключаться в следующем.

- Изучить влияние кулоновских корреляций взаимодействия электронов на формирование тонких особенностей кристаллической структуры и магнетизма твёрдых растворов полупроводников II-VI в зависимости от сорта внедрённого магнитоактивного  $3d$ - иона.
- На примере монокристаллов широкозонных полупроводниковых соединений II-VI в модификации сфалерита исследовать влияние легирования магнитоактивных  $3d$ - ионов вблизи предела растворимости на структурные особенности кристаллической решетки твёрдых растворов, обусловленные тенденциями к политипии исходных матриц, во взаимосвязи с магнитными свойствами и особенностями зонной структуры выбранных объектов.
- Построить на качественном уровне физическую модель формирования тонких особенностей структуры кристаллической решетки легированных полупроводников II-VI и их твёрдых растворов.

Пояснением для описанной детализации сформулированной цели работы будет являться приведенный ниже обзор основных результатов исследований, проведённых в последние годы по изучению особенностей влияния легирования магнитоактивных ионов на структурные и магнитные свойства двойных полупроводников  $A^{II}B^{VI}$ .

Анализируя состояние дел в области поиска путей целенаправленного формирования физических свойств материалов для спинтроники, необходимо заострить внимание на следующем. В 2000 г. (Dietl, et.al.) было сделано теоретическое предсказание о возможности создать на базе широкозонного РМП (с основой, например,  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^{VI}$  и т.д.) ферромагнитный полупроводник путем легирования немагнитной матрицы магнитоактивными ионами. При этом дальний магнитный порядок может существовать в диапазоне температур, включая комнатные и выше [A206], что определяет исходное соединение  $A^{II}B^{VI}$ . Отмеченная работа послужила стимулом для экспериментальных попыток синтезировать вышеописанный магнитный полупроводник. Однако полученные на сегодняшний день результаты носят скорее противоречивый характер. Как замечено в [A207], разнообразие получаемых результатов измерений магнитных свойств РМП отражает зависимость их формирования от процедуры и условий синтеза, а также вида конечного продукта (массивный образец, порошок, плёнка и т.д.). Более строгий анализ и критический обзор

результатов измерений физических свойств различного вида разбавленных магнитоактивными ионами полупроводников (главным образом, плёнок и нанопроволок) сделан в работе [A192]. Указывается, что во многих случаях главной сложностью синтезировать магнитный полупроводник является кластеризация магнитоактивной примеси в сплавы с немагнитным компонентом. В таком случае, магнитные свойства полученного образца будут определяться свойствами магнитного сплава, образовавшего кластеры в конечном продукте синтеза (на это указывают совпадения температур магнитных переходов и характер магнитных свойств синтезированного РМП с данными, полученными ранее на конкретном сплаве или соединении с магнитоактивной примесью с одним из компонентов РМП). Поэтому многие из опубликованных результатов о магнетизме РМП (особенно это относится к монокристаллам, выращенным методом Чохральского, а также тонким плёнкам и нанопроволокам) нуждаются в перепроверке [A192]. Сравнительно недавно были синтезированы посредством закалки с высокой температуры и при наложении внешнего гидростатического давления поликристаллы твёрдых растворов  $Zn_{1-x}M_xO$  ( $M=Mn, Fe, Co, Ni$ ), обладающие структурой каменной соли при комнатной температуре [A196]. Структурные и магнитные свойства указанных соединений ещё детально не изучены.

Помимо целенаправленного формирования дальнего магнитного порядка в полупроводниках, существуют другие требования, предъявляемые к РМП со стороны спинтроники. Ими являются: высокая подвижность носителей заряда и время спиновой когерентности [A192]. Указанные характеристики требуют знаний деталей зонной структуры соединений и способов их эффективного варьирования. С точки зрения конструирования электронно-оптических приборов на базе наиболее перспективных для этой цели РМП на основе  $A^{II}B^{VI}$  интересны внутрицентровые переходы внедренных магнитоактивных ионов. Опубликованные в работах [A208-A211] данные, полученные методами фотолюминесценции, оптического поглощения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской эмиссионной спектроскопии на образцах твердых растворов  $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}:M$  ( $M=3d$ - ион;  $x, y$  – концентрации соответствующих компонентов в соединении), при низком содержании магнитоактивной примеси, указывают на сильную зависимость оптических свойств от сорта легированного  $3d$ - иона и неприменимость модели Людвиг-Вудбери (Ludwig-Wudbury model [A212]) для модификации зонной структуры рассматриваемого класса соединений при допировании переходными элементами. Однако, в научной литературе практически не уделяется внимание соединениям рассматриваемого типа, при легировании их магнитоактивными ионами в количестве, близком к пределу растворимости в полупроводниковой матрице. Таким образом, указанные соединения твёрдых растворов

действительно интересны с точки зрения исследований тонких особенностей их кристаллической структуры.

Как было показано нами в работах [A198-A203], в твёрдых растворах  $A_{1-x}^{II}M_xB^{VI}$  ( $M=3d$ -ион) возможны локальные наноиокажения кристаллической структуры, индуцированные допированными ионами. Нейтронографическими исследованиями, проведенными, главным образом, на образцах-монокристаллах допированных  $3d$ - ионами широкозонных полупроводников ZnSe, было выявлено нетипичное поведение диффузного вклада в рассеяние в окрестности сильных брэгговских рефлексов – его зависимость от направления в обратной решётке образца, определяемая, вдобавок, сортом легированного иона, а также очевидная зависимость от температуры. При этом на чистых (недопированных) соединениях двойных полупроводников аналогичного диффузного вклада в рассеяние нейтронов обнаружено не было. На основе анализа полученных данных было сделано заключение, что основной причиной описанного диффузного рассеяния в легированных магнитоактивными ионами полупроводниках могут являться пространственные нанонеоднородности кристаллической структуры - локально-деформированные состояния. Были сделаны следующие выводы.

- В диапазоне температур 77 – 300К на нейтрон-дифракционных картинах исследованных монокристаллов РМП, легированных малым количеством ионов (менее 0.01 в формульной единице)  $V^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , наблюдаемые области диффузного рассеяния вблизи брэгговских отражений исходной кристаллической решетки свидетельствуют о пространственной неоднородности структурного состояния. Таким образом, легирование  $ZnCh$  ( $Ch = O, Se, Te$ ) ионами  $3d$ - металлов ведет к изменениям в кристаллической структуре исходных соединений. Искаженные нанобласти структуры имеют эллипсоидальную форму. Направления  $\{hkl\}$ , вдоль которых ориентированы самые длинные оси эллипсоидов в указанных соединениях, различны. Размеры неоднородных областей кристаллической структуры при малом содержании  $3d$ - примеси слабо зависят от концентрации легирующего элемента. Наиболее вероятной причиной решеточных искажений в РМП на основе  $A^{II}B^{VI}$  с  $3d$ - металлами являются вибронные эффекты [A194].
- Средний размер структурной неоднородности ( $L \sim 10$  nm) во всех случаях почти на полтора порядка превышает значения параметров элементарных ячеек исходных соединений. (Даже при относительно низком уровне легирования поврежденный  $3d$ - ионами объем кристалла является значительным.) Контраст нанобласти в исследованных кристаллах обусловлен поперечными смещениями ионов халькогена и Zn.
- С понижением температуры протяженность деформированных областей структуры легированного  $3d$ - ионами полупроводника изменяется. Существенное изменение тополо-

гии структурных неоднородностей с температурой может быть следствием «эффекта самоорганизации кристаллической решетки» - посредством спонтанного упорядочения дефектов в кристаллической решетке осуществляется существенное снижение упругой энергии в соединениях [A213].

- Размеры структурных неоднородностей и их пространственная топология зависят от типа примесного  $3d$ - иона. В РМП на основе  $ZnCh$  ( $Ch = O, Se$ ) существует два типа локальных искажений кристаллической решетки: 1- нанодформации тригонального типа, обусловленные ионами Ni, V; 2- искажения тетрагонального типа, индуцированные ионами Cr, Fe [A198-A199, A214].
- В соединениях  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  признаки структурных неоднородностей обнаружены не были [A198]. В случае внедрения ионов кобальта в полупроводниковую матрицу II-VI признаки локально-деформированных состояний обнаруживаются, однако беспорядок в атомных смещениях внутри возмущённых областей структуры должен быть выражен слабее по сравнению со случаем легирования ян-теллеровскими ионами, и с охлаждением он подавляется исходной решёткой [A203].
- При рассмотрении свойств неоднородностей кристаллической структуры РМП на основе  $A^2B^6$  имеет значение сорт атомов локального окружения примесного иона и, возможно, структурный тип полупроводниковой матрицы. Так, проведенные нейтронографические исследования слабелегированных объёмных монокристаллов с кубической структурой  $Zn_{1-x}V_xSe$  ( $x=0.0018$ ) и  $Zn_{1-x}V_xTe$  ( $x=0.0002$ ), а также твёрдых растворов  $Zn_{1-x}M_xS_{1-y}Se_y$  ( $M=3d$  - ион,  $x\sim 0.001$ ,  $0\leq y\leq 1$ ) позволяют утверждать о повышении реакции кристаллической решетки в ряду ZnS, ZnSe, ZnTe на возмущение, вносимое внедренным  $3d$ - ионом [A202, A204-A205].
- При повышенной концентрации допанта (порядка 0.05 в формульной единице) возможно формирование длинноволновых модулированных сверхструктур [A200]. При наличии тенденций к формированию политипов, обе тенденции к формированию сверхструктур должны стремиться реализоваться со значительными различиями в величине периода [A202, A205].

Данные о типах локальных искажений структуры в отдельных случаях дополнительно были подтверждены измерениями температурных зависимостей кристаллографических упругих модулей соединений [A199]. Зависимость характеристик нанодформаций кристаллической структуры от сорта внедренного  $3d$ - иона в исходном ZnSe из данных нейтронографических исследований [A198-A195] косвенно подтверждает их ян-теллеровскую природу. С другой стороны, наблюдаемым ян-теллеровским решеточным деформациям в разбавленных магнитоактивными ионами полупроводниках  $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$

сопутствуют и упомянутые выше эффекты самоорганизации кристаллической решетки. (О наличии эффектов «самоорганизации кристаллической решетки» свидетельствуют и результаты проведенных магнитных измерений [A199-202].) По нашему мнению, данные, представленные в [A193, A198-A202], показывают, что эффект Яна-Теллера (ЭЯТ) в РМП на основе  $A^{II}B^{VI}$  может служить одним из управляющих факторов в формировании зонных и магнитных свойств соединений – во-первых, посредством привносимых им изменений в электронной структуре исходного полупроводника, отражающихся в тенденциях к трансформациям кристаллической структуры, во-вторых, через сопутствующие ему эффекты самоорганизации кристаллической решетки.

Таким образом, на текущий момент можно обсуждать, в основном, действие трёх влияний, формирующих локальную нестабильность кристаллической структуры легированных соединений II-VI. Ими являются: 1) решёточные nanoискажения, индуцированные легированными ян-теллеровскими  $3d$ - ионами, характеризующиеся значительной протяжённостью в сравнении с размерами элементарной ячейки соединения; 2) склонность к политепии исходных матриц легирования; 3) эффекты самоорганизации кристаллической решётки в исходной полупроводниковой матрице со стороны подсистемы  $3d$ - ионов примеси. Из перечисленных дестабилизирующих факторов последние два предполагают тенденции к формированию сверхструктур посредством упорядочений чужеродных  $3d$ - ионов и атомных смещений. Как ясно, степень упорядоченности в подсистеме магнитоактивных ионов в полупроводниковой матрице легирования должна определять возможности появления дальнего магнитного порядка. С другой стороны, в монографии [A197] из разных работ приведены формулы расчёта (при условии случайного распределения чужеродных атомов) вероятностей формирования в полупроводнике магнитных кластеров, содержащих ионы  $Mn^{2+}$  в количестве, большем 1, и пороговые значения  $x_c$  концентрации магнитоактивной примеси, при которых способен сформироваться «бесконечный» кластер, когда обменное взаимодействие становится существенным. Величины  $x_c$  составляют  $\sim 10 \div 20$  % что зависит от структуры решётки и числа принятых в расчёт магнитоактивных соседей. Очевидно, что соображения, лежащие в основе расчётов  $x_c$ , относятся не только к ионам  $Mn^{2+}$ , но будут справедливы и для остальных магнитных ионов  $3d$ - ряда. Если предположить, что тенденции к формированию сверхструктур в рассматриваемых полупроводниках можно реализовать тем или иным способом в наибольшей степени по отношению к магнитным ионам (т.е. формировать сверхструктуры из легированных атомов, либо субструктуры из магнитных кластеров на базе кристаллической решётки полупроводниковой матрицы), то это должно стабилизировать значение обменного интеграла, а так же дать возможность «управлять» его знаком.

Данные наших работ, описывающие главные дестабилизирующие факторы в кристаллической решётке сфалерита РМП на основе  $A^{II}B^{VI}$  с магнитоактивными ионами, наводят на мысль о полезности исследований тонких особенностей кристаллической структуры соединений данного типа, легированных повышенным содержанием магнитоактивных ионов разного сорта вблизи пределов их растворимости в объёме материала. Видится необходимым выяснить взаимовлияние политипии и эффектов самоорганизации кристаллической решётки в результате внедрения  $3d$ - примеси, как будут сосуществовать указанные эффекты в сочетании друг с другом, и какие тенденции к упорядочению магнитных атомов проявятся в наибольшей степени. По нашему мнению, в матрицах с ярко выраженными тенденциями к политипии возможны проявления признаков зарождения сверхструктур, которые окажутся базой для установления дальнего магнитного порядка. Как было показано нами в работах [A204-A205], формирование предпереходных сверхструктур, обусловленное химическим составом матрицы легирования, преобладает над стремлением к упорядочению чужеродных  $3d$ - ионов в системах  $A^{II}B^{VI}$  твёрдых растворов с анионным замещением (когда элемент группы VI замещается другим халькогеном).

С другой стороны, с точки зрения описанных выше представлений, интерес представляют метастабильные фазы РМП – с кристаллической структурой, не характерной для исходной основы легирования [A7]. Так, при различии типов кристаллических структур чистого ZnO (структура вюрцита) и чистых оксидов  $3d$ - металлов (преимущественно, структура каменной соли), оказывается возможным синтезировать твёрдые растворы  $Zn_{1-x}M_xO$  ( $M=Mn, Fe, Co, Ni$ ), обладающие структурой каменной соли при комнатной температуре в широком диапазоне концентраций магнитоактивной примеси [A196]. В отличие от классического легирования, когда на основе халькогенида цинка удаётся приготовить стабильный однофазный твёрдый раствор с магнитоактивными  $3d$ - ионами только при низком содержании последних, образцы  $Zn_{1-x}M_xO$  в модификации каменной соли показывают возможность синтезировать однородные по составу и структуре образцы как с большой, так и с относительно малой (менее 10%) концентрацией магнитоактивной примеси. Пределы растворимости  $3d$ - примеси в указанных однофазных твёрдых растворах зависят от сорта входящего в его состав иона. Следует учесть, что соединения с  $x=1$  (т.е.  $MO$ ,  $M=3d$ - металл) относятся к сильно коррелированным системам [A215]. Разнообразие физических явлений во всех этих соединениях обусловлено существованием в них незаполненной  $3d$ - оболочки входящего в состав магнитоактивного иона, обуславливающей наличие локализованных магнитных моментов в твёрдом теле, и основной особенностью является сильное (связанное с  $3d$ - оболочкой) взаимодействие полностью или частично локализованных электронов между собой или с коллективизированными электронами внешних оболочек [A215].

Свойства, определённые наличием сильных корреляций в электронной системе, определяют эволюции сверхструктур в соединениях  $Zn_{1-x}M_xO$  [A216]. Представляет интерес выяснить, как указанная особенность рассматриваемых систем зависит от сорта входящего в состав магнитоактивного иона.

Таким образом, при перспективности практического использования РМП на основе  $A^{II}B^{VI}$  с  $3d$ - ( $4f$ -) ионами, видится необходимым детально изучить тонкие особенности их кристаллической структуры в зависимости от матрицы легирования, сорта и концентраций допируемых ионов, типа кристаллической структуры исходного соединения. При высокой практической значимости тонких плёнок соединений указанного класса [A192], мы считаем необходимым проведение подробных исследований особенностей кристаллической структуры на объёмных поли- и монокристаллах соединений РМП двойных полупроводников АВ и их твёрдых растворов. Более высокое качество структуры массивных монокристаллов, отсутствие «размерных эффектов» (по сравнению с плёнками), в результате проведения исследований должно позволить прояснить особенности формирования твёрдого раствора РМП и, в дальнейшем, углубить понимание кристаллизационных процессов, происходящих при синтезе тонких плёнок.

Основными методами нашего исследования будут дифракция нейтронов и рентгеноструктурный анализ. Нейтронографические исследования будут проводиться на нейтронном дифрактометре, приспособленном для исследований монокристаллов (ГЭК-7б на реакторе ИВВ-2М, г.Заречный). Основным подходом для достижения цели работы будет анализ дифракционных картин от монокристаллов и поликристаллических образцов твёрдых растворов  $A^{II}B^{VI}:M$  ( $M$  = магнитоактивный  $3d$ - ион) на предмет наличия нанонеоднородностей и формирования сверх-, субструктур в кристаллической решётке. Дифракционные методы исследования соединений с точки зрения указанного подхода позволяют выявлять нанонеоднородности кристаллической структуры, оценивать их максимальную протяжённость в различных кристаллографических направлениях, обнаруживать сформированные сверхструктуры [A197]. Следует особо подчеркнуть уникальность информации, получаемой с помощью нейтрон-дифракционных исследований на образцах монокристаллах: во-первых, дифракционные картины от монокристалла, снятые в установленном (отъюстированном) и известном сечении обратной решётки, дают возможность более уверенно идентифицировать особенности кристаллической структуры [A217-A218] по сравнению с данными порошковых дифрактограмм; во-вторых, важной особенностью нейтрон-дифракционного эксперимента является большая глубина сканирования, что позволяет получать данные именно от объёма материала, сводя к минимуму поверхностные эффекты. Кроме того, на нейтронном дифрактометре Д7б используется программа скани-

рования по траекториям обратного пространства, позволяющая осуществлять съёмку не только от одной плоскости ( $\omega$ - $2\theta$  метод) или одного рефлекса ( $\omega$ - метод), но и разных плоскостей, которым соответствуют узлы обратной решётки, лежащие на линии, выбранной пользователем в обратном пространстве. Всё это характеризует достоинства нашей нейтронографической методики, наиболее подходящей для проведения исследований тонких особенностей кристаллической структуры полупроводников. Полученная в результате дифракционных экспериментов информация, совместно с данными исследований магнитных свойств и зонных характеристик соединений, позволит анализировать механизмы целенаправленного формирования магнитных свойств в полупроводниках.

### **Заключение А**

Выполняемая в рамках Госконтракта НИР посвящена большой комплексной проблеме, которая включает в себя изучение свойств широкого класса материалов. Обзор литературных источников по тематике контракта, включающий и наши публикации, является важной составной частью этих исследований и, с одной стороны, доказывает актуальность выполняемой работы, а с другой – состоятельность выбранных методов исследования и наличие необходимого научного задела и квалификации исполнителей.

## Список использованных источников А

- A1 Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications// Philadelphia: Institute of Physics Publishing, Bristol (2003) 475 p.
- A2 V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration// J. Magnetism and Magnetic Materials, 1999, Vol. 200, p. 44.
- A3 V.K. Pecharsky, K. A. Gschneidner. Giant Magnetocaloric Effect in  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ // Physical Review Letters, 1997, Vol. 78, p. 4494.
- A4 F. Hu, B. Shen, J. Sun and Z. Cheng. Large magnetic entropy change in  $La(Fe,Co)_{11.83}Al_{1.17}$ // Physical Review B, 2001, Vol.64, 012409.
- A5 F. Hu, B. Shen, J. Sun and Z. Cheng, G Rao and X. Zhang. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound  $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ // Applied Physical Letters, 2001, vol.78, p. 3675.
- A6 Tegus, E. Bruck, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications// Nature, 2002, Vol.415, p. 150-152.
- A7 Pecharsky V K and Gschneidner K A J  $Gd_5(SixGe1-x)_4$  : An Extremum materials // *Adv. Mater.* 2001 v. 13, p.683-686
- A8 Choe W, Pecharsky V K, Pecharsky A O, Gschneidner K A Jr, Young V G Jr and Miller G J Making and Breaking Covalent Bonds across the Magnetic Transition in the Giant Magnetocaloric Material  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  // *Phys. Rev. Lett.* 2000, v.84, p. 4617- 4623
- A9 Morellon L, Blasco J, Algarabel P A and Ibarra M R Nature of the first-order antiferromagnetic-ferromagnetic transition in the Ge-rich magnetocaloric compounds  $Gd_5(SixGe1-x)_4$ // *Phys. Rev B* 2000, v. 62, p. 1022-1028
- A10 Pecharsky V K and Gschneidner K A Jr Phase transition in  $Gd_5(SixGe1-x)_4$  // *J. Alloys Compd.* 1997 v.260, p. 98-103
- A11 A. O. Pecharsky, K. A. Gschneidner, and V. K. Pecharsky The giant magnetocaloric effect of optimally prepared  $Gd_5Si_2Ge_2$  // *J. Appl. Phys.* 2003, v. 93, p. 4722-4725
- A12 V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from 20 to 290K // *Appl. Phys. Lett.* 1997, v.70, p.3299-3304
- A13 Pecharsky V K and Gschneidner K A Jr Effect of alloying on the giant magnetocaloric

- effect of Gd<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>) // *J. Magn. Magn. Mater.* 1997, v.167 , L179-L184
- A14 Giguere A., Foldeaki M., Gopal B.R. et al, Direct Measurement of the “Giant” Adiabatic Temperature Change in Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> // *Phys. Rev. Lett.* 1999, v.83,p. 2262–2265
- A15 Gschneidner K A Jr, Pecharsky V K, Brück E, Duijn H G M and Levin E M, Comment on “Direct Measurement of the ‘Giant’ Adiabatic Temperature Change in Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> // *Phys. Rev. Lett.* 2000, v.85, p. 4190-4193
- A16 von Ranke P J, de Oliveira N A and Gama S Understanding the influence of the first-order magnetic phase transition on the magnetocaloric effect: application to Gd<sub>5</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004, v.277 , p.78-83
- A17 Casanova F, Batlle X, Labarta A, Marcos J, Mañosa L and Planes A Scaling of the entropy change at the magnetoelastic transition in Gd<sub>5</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> // *Phys. Rev. B* 2002, v. 66, p.212402
- A18 M. P. Annaorazov, S. A. Nikitin A. L. Tyurin, K. A. Asatryan, and A. Kh. Dovletov, Anomalously high entropy change in FeRh alloy // *J. Appl. Phys.*, 1996, v. 79, p.1689-1695.
- A19 C. Kittel, Model of Exchange-Inversion Magnetization, // *Phys. Rev.* 1960 v.120, p.335-342.
- A20 M. Rajagopalan. Structural phase transition induced by pressure in the ordered alloy FeRh // *International Journal of Modern Physics B* 2005 v.19, p. 3389-3395
- A21 De Oliveira N.A., Von Ranke P.J., Tovar Costa M.V. and Troper A. Magnetocaloric effect in the intermetallic compounds RCo<sub>2</sub> ( R = Dy, Ho, Er) // *Phys. Rev. B.* 2002. v.66. p.094402.
- A22 Duc N.H., Kim Anh D.T. and Brommer P.E. Metamagnetism, giant magnetoresistance and magnetocaloric effect in RCo<sub>2</sub> – compounds. // *Physica B.* 2002. v. 319. p. 1-8.
- A23 Singh N.K., Suresh K.G., Nigan A.R. et al, Itinerant electron metamagnetism and magnetocaloric effect in RCo<sub>2</sub> – compounds // *JMMM*, 2007. v. 317. p. 68-79.
- A24 Khmelevskiy S. and Mohn P. The order of the magnetic phase transition in RCo<sub>2</sub> intermetallic compounds // *J. Phys. : Condens. Matter.* 2000. v.12. p. 9453-9464.
- A25 Wada H. and Tanabe Y. Giant magnetocaloric effect of MnAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> // *Appl. Phys. Letters* 2001. v.79. p.3302-3307
- A26 Валиев Э.З. Изотропное магнитоупругое взаимодействие в двухподрешеточных

ферри- и антиферромагнетиках. Приближение среднего поля для модели Гейзенберга // ФММ, 2003, т. 26, с. 5-11.

- A27 Валиев Э.З., Шеметьев Ф.С. Изотропное магнитоупругое взаимодействие и индуцированный давлением магнитный фазовый переход первого рода в ферромагнетике  $\text{CoS}_2$ . //ФММ, 2006, т.102, с. 139-146.
- A28 K. N. R. Taylor . Intermetallic Rare-Earth Compounds //Advances in Physics, 1971, Vol.20, p. 603.
- A29 N.V. Baranov, K. Inoue, H. Michor, G. Hilscher, A. A. Yermakov. Spin fluctuations in  $\text{Gd}_3\text{Rh}$  induced by f–d exchange: the influence on the T-linear specific heat// Journal of Physics: Condensed Matter, 2003, Vol.15, p. 1.
- A30 N.V. Baranov, A.V. Proshkin, A.F. Gubkin, A. Cervellino, H. Michor, G. Hilscher, E.G. Gerasimov, G. Ehlers, M. Frontzek, A. Podlesnyak. Enhanced survival of short-range magnetic correlations and frustrated interactions in  $\text{R}_3\text{T}$  intermetallics// J. Magnetism and Magnetic Materials, 2012, Vol.324, p. 1907.
- A31 G. Primavesi, K.N.R. Taylor. Magnetic transitions in the rare earth intermetallic compounds  $\text{R}_3\text{Ni}$  and  $\text{R}_3\text{Co}$ // Journal of Physics F: Metal Physics, 1972, Vol.2, p. 761.
- A32 D. Gignoux, J.C. Gomez-Sal, D. Paccard. Magnetic properties of a  $\text{Tb}_3\text{Ni}$  single crystal// Solid State Communications, 1982, Vol.44, p. 695.
- A33 M. L. Fornasini, A. Palenzon J. Crystal structure of the so-called  $\text{Re}_5\text{Pd}_2$  compound// Less-Common Metals, 1974, Vol. 38, p. 77-82.
- A34 E. Talik, M. Klimczak, R.Troc, J.Kusz, W. Hofmeister, A. Damm. Comparison of the magnetic properties of  $\text{Gd}_7\text{T}_3$  (T = Pd and Rh) single crystals// Journal of Alloys and Compounds, 2007, Vol. 427, p. 30–36.
- A35 T. Samanta, I. Das, S. Banerjee. Magnetocaloric effect in  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ : Evidence of large cooling power// Applied Physics Letters, 2007, Vol.91, p.082511.
- A36 Wapenaar K.E.D., Schonmam J. The ionic conductivity of fluorite-structure в solid solutions of compositions: // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. № 4. Pp. 667-672.
- A37 Uvarov N.F., Hairetdinov E.F. Conduitivity and anionic disorder in the solid solutions // Solid State Ionics. 1989. V. 36. № 1. Pp. 23-27.
- A38 Nakamura A., Wagner J.B. Defect structure, ionic conductivity and diffusion in calcia-stabilized zirconia. // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 11. Pp. 2325-2333.
- A39 Rice M.J., Roth W.L. Ionic transport in superionic conductors: A theoretical models. // J.

- Solid State Chem. 1972. V. 4. Pp. 294-310.
- A40 Kikuchi R. Cation diffusion and conductivity in solid electrolytes. // Fast ion transport in solids. / Ed. W. Van Gool. Amsterdam; L.: North Holland. 1973. Pp. 250-262.
- A41 Sato H., Kikuchi R. Cation diffusion and conductivity in solid electrolytes. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 2. Pp. 677-702.
- A42 Kikuchi R., Sato H. Cation diffusion and conductivity in solid electrolytes. 2. Mathematical analyses. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 2. Pp. 702-715.
- A43 Ishii T., Sato H. Frequency dependence of ionic conductivity as treated by the path probability method. // Solid State Ionics. 1988. V. 28/30. Pp. 108-114.
- A44 Mahan G.D. Theoretical issues in superionic conductors. // Superionic conductors. / Ed. G.D. Mahan, W.L. Roth. N.Y; L: Plenum press. 1976. Pp. 115-134.
- A45 Pardee W.L., Mahan G.D. Disorder and ionic polarons in solid electrolytes. // J. Solid State Chem. 1975. V. 15. № 3. Pp. 310-324.
- A46 Armstrong R.D., Bulmer R.S., Dickinson S. Some factors responsible for high ionic conductivity in simple solid compounds // fast ion transport in solids / Ed. W. Van Gool. Amsterdam. L:North Holland. 1973. Pp. 269-284.
- A47 Van Gool W. Structural aspects of anomalously fast ion conductivity in solids. // J. Solid State Chem. 1973. V. 7. № 1. Pp. 55-58.
- A48 Van Gool W., Botterberghs P.H. Domain model for anomalously fast diffusion. // J. Solid State Chem. 1973. V. 7. № 1. Pp 59-65.
- A49 Van Gool W. Domain model for superionic conductors // Superionic conductors / Ed. G.D. Mahan, W.L. Roth. N.Y; L: Plenum press. 1976. Pp. 143-150.
- A50 Flygare W.H., Huggins R.A. Theory of ionic transport in crystallographic tunnels // J. Phys. And Chem. Solids. 1973. V. 34. № 4. Pp. 1199-1204.
- A51 Boyce J.B., Huberman B.A. Superionic conductors: transitions, structure, dynamics // Phys. Rev. 1979. V.51. № 4. Pp. 189-265.
- A52 Kayers T.M., Boyce J.B., Beeby J.L. A structural model for superionic conduction // J. Phys. Chem. 1978. V. 11. № 14. Pp. 2931-2937.
- A53 Lunden A. Evidence for and against the paddle-wheel mechanism of ion transport in superionic sulphate phases. // Solid State Commun. 1988. V. 65. № 10. Pp. 1237-1240.
- A54 Мосин Д.Н., Маркс Е.А., Бурмакин Е.И., Молчанова Н.Г., Шехтман Г.Ш. Электропроводность ортофосфатов калия, рубидия и цезия. // Электрохимия. 2001. Т.37. С.1005.
- A55 Смирнов Н.Б., Шехтман Г.Ш., Бурмакин Е.И., Антонов Б.Д. Электропроводность твёрдых растворов в системах  $Rb(3-x)P(1-x)XO_4$  ( $X=S, Cr, Mo, W$ ) // Электрохимия.

2001.Т.37.С1135.

- A56 Мосин Д.Н., Бурмакин Е.И., Шехтман Г.Ш. Электропроводность твёрдого ортофосфата калия, модифицированного катионами трёхвалентных элементов //VII Междунар. Фрумкинский Симп. "Фундаментальная электрохимия и электрохимическая технология." Москва.23-28 октября 2000. Тез.докл.Ч.2.С.596
- A57 Маркс Е.А., Смирнов Н.Б., Бурмакин Е.И., Шехтман Г.Ш. Влияние гетеровалентных замещений на рубидий-катионную проводимость Rb<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>// VII Междунар. Фрумкинский Симп. "Фундаментальная электрохимия и электрохимическая технология." Москва.23-28 октября 2000. Тез.докл.Ч.2., С.592.
- A58 Е.И. Бурмакин, В.И. Воронин, Л.З. Ахтямова, И.Ф. Бергер, Г.Ш. Шехтман Кристаллическая структура и электропроводность моноалюмината калия // Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 6. – С. 707-713.
- A59 Е.И. Бурмакин, В.И. Воронин, Л.З. Ахтямова, И.Ф. Бергер, Г.Ш. Шехтман, Кристаллическая структура и электропроводность твердых электролитов системы KAlO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, Электрохимия, 41 №7 (2005) 878-883.
- A60 В.И.Воронин, М.Г.Суркова, Г.Ш.Шехтман, Н.А.Анурова, В.А.Блатов, Механизм проводимости моноалюмината калия в низкотемпературной кристаллической форме, // Неорганические материалы, 46, № 11 (2010), с. 1360–1367.
- A61 Abrahams J.M., Bruce P.G., David W.I.F., West A.R. A re-examination of the lithium structure using high-resolution powder neutron diffraction: evidence for defect clustering // Acta Cryst.1989.V.B45. P.457.
- A62 Abrahams J.M., Bruce P.G. Defect clustering in the superionic conductor lithium germanium vanadate //Acta Cryst.1991.V.B.47.P.696.
- A63 Е.И. Бурмакин, В.И. Воронин, Г.Ш. Шехтман «Кристаллическая структура и электропроводность твердых электролитов Li<sub>3</sub>.75Ge<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>O<sub>4</sub> и Li<sub>3</sub>.70Ge<sub>0.85</sub>W<sub>0.15</sub>O<sub>4</sub> »// Электрохимия. – 2003. – Т. 39, № 10. – С. 1257-1263.
- A64 D. Wilmer, K. Funke, M. Witschas, R.D. Banhatti, M. Jansen, G. Korus, J. Fitter, R.E. Lechner. Anion reorientation in an ion conducting plastic crystal – coherent quasielastic neutron scattering from sodium ortho-phosphate// Physica B 266 (1999) 60–68.
- A65 D. Wilmer, R.D. Banhatti, J. Fitter, K. Funke, M. Jansen, G. Korus, R.E. Lechner. Anion reorientation in Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>// Physica B 241-243 (1998) 338–340.
- A66 P. Zetterstrom, R.L. McGreevy, A. Mellergird, J. Eriksen. Reorientation of anions in ion-conducting sodium ortho-phosphate: A reverse Monte Carlo study of neutron diffraction data// Appl. Phys. A 74 [ASuppl.], S995–S997 (2002) / Digital Object Identifier (DOI) 10.1007/s003390101174.

- A67 L. Karlsson, R. L. McGreevy. Mechanisms of ionic conduction in  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  and  $\text{LiNaSO}_4$ : Paddle wheel or percolation?// *Solid State Ionics* 76,301 (1995).
- A68 В.И. Воронин, А.П. Степанов, И.Ф. Бергер, Л.З. Ахтямова, А.Л. Бузлуков, Г.Ш. Шехтман, Е.И. Бурмакин «Взаимосвязь структурных особенностей и динамики колебаний атомов кристаллической решетки ортогерманатов лития в области суперионного состояния». *ФТТ* 45 в.8 (2003) 1475-1480.
- A69 Blatov V.A., Shevchenko A.P. Analysis of voids in crystal structures: the methods of 'dual' crystal chemistry. // *Acta Cryst.* 2003. V. A59, N 1. P.34-44.
- A70 Blatov V.A., Ilyushin G.D., Blatova O.A., Anurova N.A., Ivanov-Schits A.K., Dem'yanets L.N. Analysis of migration paths in fast-ion conductors with Voronoi-Dirichlet partition. // *Acta Cryst.* 2006. V. B62, N 6. P.1010-1018.
- A71 Анурова Н.А., Блатов В.А., Илюшин Г.Д., Блатова О.А., Иванов-Шиц А.К., Демьянец Л.Н. Анализ путей миграции катионов  $\text{Li}^+$  в тройных кислородсодержащих соединениях  $\text{Li}_x\text{X}_y\text{O}_z$ . // *Кристаллография*. 2008. Т. 57, № 6, С. 987-993.
- A72 Anurova N.A., Blatov V.A., Ilyushin G.D., Blatova O.A., Ivanov-Schitz A.K., Dem'yanets L.N. Migration maps of  $\text{Li}^+$  cations in oxygen-containing compounds. // *Solid State Ionics*. 2008. V.179, N 12, P.2248–2254.
- A73 Vladimir I. Voronin, Georgi Sh. Shekhtman and Vladislav A. Blatov. The natural tiling approach to cation conductivity in  $\text{KAlO}_2$  Polymorphs// *Acta Cryst.*, 2012, B68, P. 356–363
- A74 S.-W. Cheong and M. Mostovoy. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity// *Nature Mater.* 2007, vol.6, p.14.
- A75 W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott. Multiferroic and magnetoelectric materials// *Nature*. London, 2006, vol. 442, p.759-765,.
- A76 J. Kociński. Commensurate and incommensurate phase transitions. Seria. Phase transition phenomena // Elsevier. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo. PWN-Polish scientific publishers. Warszawa 1990. 411 p.
- A77 P. Bak. Commensurate phases, incommensurate phases and the devil's staircase// *Rep. Prog. Phys.*, 1982, vol. 45, p.587.
- A78 T. Chattopadhyay, P. J. Brown, P. Thalmeier, and H. G. v. Schnering. Incommensurate Magnetic Phase in  $\text{EuAs}_3$  with Zone-Boundary Lock-in// *Phys. Rev. Lett.*, 1986, vol.57, p.372-375.
- A79 V. Kiryukhin, B. Keimer, J. P. Hill and A. Vigliante. Soliton Lattice in Pure and Diluted  $\text{CuGeO}_3$ . // *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol.76, p. 4608-4611,.
- A80 A. Zheludev, S. Maslov, G. Shirane, Y. Sasago, *et al.* Field-Induced Commensurate-Incommensurate Phase Transition in a Dzyaloshinskii-Moriya Spiral Antiferromagnet//

- Phys. Rev. Lett., 1997, vol.78, p. 4857-4860.
- A81 B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii, *et al.* Formation of a magnetic soliton lattice in copper metaborate// Phys. Rev. Lett., 2001, vol. 86, p.1885-1888.
- A82 M. Mercier, Ph.D. thesis, Université de Grenoble, (1969).
- A83 J.-P. Rivera and H. Schmid. Search for the piezomagnetolectric effect in  $\text{LiCoPO}_4$ // Ferroelectrics, 1994, vol. 161, p.91-98
- A84 B. B. van-Aken, A. P. Rivera, H. Schmid, & M. Fiebig. Observation of ferrotoroidic domains// Nature, London, 2007, vol. 449, p.702-705.
- A85 T. Jensen, N. Christensen, M. Kenzelmann, H. Rønnow, *et al.*, Anomalous spin waves and the commensurate-incommensurate magnetic phase transition in [Aformula]// Phys. Rev. B, 2009, vol.79, 092412 (2).
- A86 I. Abrahams and K. S. Easson. Structure of lithium nickel phosphate// Acta Crystallogr. Sect. C, 1993, vol. 49, p.925-926,.
- A87 D. Vaknin, J. L. Zarestky, and J. E. Ostenson, *et al.*, Weakly ( $x=0$ ) and randomly ( $x=0.033$ ) coupled Ising antiferromagnetic planes in  $(\text{Li}_{1-3x}\text{Fe}_x)\text{NiPO}_4$  compounds// Phys. Rev. B, 1999, vol. 60, p.1100-1110,.
- A88 D. Vaknin, J. L. Zarestky, L. L. Miller, et al. Weakly coupled antiferromagnetic planes in single-crystal  $\text{LiCoPO}_4$ // Phys. Rev. B, 2002, vol. 65, 224414.
- A89 D. Vaknin, J. L. Zarestky, J.-P. Rivera and H. Schmidt. Commensurate-incommensurate magnetic phase transition in magnetoelectric single crystal  $\text{LiNiPO}_4$ // Phys. Rev. Lett., 2004, vol.92 (20), 207201.
- A90 T. B. S. Jensen, N. B. Christensen, M. Kenzelmann, H. M. Rønnow, C. Niedermayer, N. H. Andersen, K. Lefmann, M. Jiménez-Ruiz, F. Demmel, J. Li, J. L. Zarestky, and D. Vaknin. Anomalous spin waves and the commensurate-incommensurate magnetic phase transition in  $\text{LiNiPO}_4$ // Phys. Rev. B, 2009, vol. 79, 092413(1)-(4).
- A91 Wei Tian, Jiying Li, Haifeng Li, Jeffrey W. Lynn, *et al.*, Neutron Scattering Studies of  $\text{LiCoPO}_4$  and  $\text{LiMnPO}_4$ // J. Physics: Conference Series, 2010, vol. 251, 012005.
- A92 T. Shigeoka, H. Fujii, M. Nishi, Y. Uwatoko, T. Takabatake, I. Oguro, K. Motoya, N. Iwata, Y. Ito. Metamagnetism in  $\text{TbNi}_2\text{Si}_2$  Single Crystal// J. Phys. Soc. Jap. V. 61 (12), p. 4559 – 4567 (1992).
- A93 G.M. Schmiedeshoff, S.M. Hollen, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield. Thermal expansion and magnetostriction of the ising antiferromagnet  $\text{TbNi}_2\text{Ge}_2$ //AIP Conf. Proc. 850, p. 1297 (2006).
- A94 Zahirul Islam\*, C. Detlefs†, A. I. Goldman, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, J. P. Hill, Doon Gibbs, T. Vogt, and A. Zheludev. Neutron diffraction and x-ray resonant exchange-scattering

- studies of the zero-field magnetic structures of  $\text{TbNi}_2\text{Ge}_2$ // *Phys. Rev. B.* v. 55, p. 12363-12374 (1997).
- A95 V. N. Nguyen, F. Tch  ou, J. M. Rossat Mignod, R. Ballestracci. Neutron diffraction studies of the ordering in the rare earth compounds  $\text{TbNi}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{HoCo}_2\text{Si}_2$  AND  $\text{TbCo}_2\text{Si}_2$ // *Sol. State Comm.* v. 45 p. 209-213 (1983).
- A96 R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, B. Malaman. Magnetic properties of  $\text{TbMn}_2\text{Si}_2$ , determined by susceptibility measurements and neutron diffraction study// *J. All. Comp.* v. 210 (1-2), p. 273-277, (1994).
- A97 M. Kolenda, J. Leciejewicz, A. Szutula, N. Stusser and Z. Tomkowicz. Magnetic transition in  $\text{TbMn}_2\text{Si}_2$ // *J. All. Comp.* v. 241, p. L1-L3, (1996).
- A98 J. Leciejewicz, A. Szutula. Magnetic phase transition in  $\text{TbMn}_2\text{Ge}_2$ // *Sol. St. Com.* v. 49 (4), p. 361-364 (1984).
- A99 I. S. Dubenko, I. Yu. Gaidukova, S. A. Granovsky, K. Inoue, A. S. Markosyan, S. Roy and N. Ali. Magnetic phase transition in  $(\text{Tb},\text{Y})\text{Mn}_2\text{M}_2$  (M=Ge and Si) systems// *J. Appl. Phys.* V. 93 (10), p. 8185-8187 (2003).
- A100 S. Kawano, A. Moriai, A. Ohtomo, A. Onodera, F. Amita, S. Fukui, S. Katano. Pressure effects of the magnetic structures of  $\text{TbNi}_2\text{Si}_2$  in external fields// *Phys. B: Phys. Cond. Matter*, v. 241 (1-4), p. 657-659 (1998).
- A101 J. A. Blanco, D. Gignoux, J. C. Gomez Sal, D. Schmitt. Commensurate and incommensurate magnetic phases in tetragonal  $\text{PrNi}_2\text{Si}_2$  and  $\text{TbNi}_2\text{Si}_2$ // *J Magn. Magn. Mater* v. 104-107, 1273 (1992).
- A102 K. Motoya, T. Moyoshi, T. Taketo, T. Shigeoka. Long-time variation of magnetic structure in rare-earth intermetallic compounds// *J. Phys.: Conference Series*, v. 273 (1), pp. 12124-12127, (2011).
- A103 D. R. Noakes and G. K. Shenoy. The effect of a crystalline electric field on the magnetic transition temperatures of rare earth rhodium borides// *Phys. Lett.* v. 91A, 237-241(1982).
- A104 T. Shigeoka, N. Iwata, H. Fujii, T. Okamoto. Magnetic characteristics of  $\text{TbMn}_2\text{Si}_2$ // *J. Magn. Magn. Mat.* v. 54-57 (3) p. 1343-1344 (1986).
- A105 D. Gignoux and D. Schmitt. Magnetism of compounds of rare earths with non-magnetic metals. In K. H. J. Buschow, editor. *Handbook of magnetic materials.* v. 10 chapter 2 p. 369. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam. The Netherlands. (1997).
- A106 R. J. Elliot. Phenomenological discussion of magnetic ordering in the heavy rare earth metals// *Phys. Rev.* v. 124, p. 731- 739, (1961).
- A107 H.Pinto. M. Melamud, M. Kuznietz, and H. Shaked. Magnetic structures in the ternary  $\text{RM}_2\text{X}_2$  compounds (R= Gd to Tm; M= Fe, Co, Ni, or Cu; X= Si or Ge// *Phys. Rev. B* v. 31 p. 735- 744 (1985).

- A108 F. Bouree-Vigneron. Magnetic structures: neutron diffraction studies// Phys. Scr. V.44, p. 128- 137, (1993).
- A109 Z. Islam. The interplay of long\_range magnetic order and single\_ion anisotropy in rare-earth nickel germanides. Thesis. Iowa State University. Ames. Iowa., p. 58 (1999).
- A110 S .Lee, A. Pirogov, M. Kang, K.-H. Jang, M.Yonemura, T. Kamiyama, S.-W. Cheong, F. Gozzo, N. Shin, H. Kimura, Y. Noda, and J.-G. Park. Giant magneto-elastic coupling in multiferroic hexagonal manganites// Nature, v. 451, 805-809 (2008).
- A111 E. G. Gerasimov, Yu. A. Dorofeev, A. N. Pirogov, V. S. Gaviko, and N. V. Mushnikov. Magnetic phase transitions in  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) compounds J. Phys.: Conference Series, v. 200, 32018-32021, (2010).
- A112 Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 279 с.
- A113 Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз. 1961, 565 с.
- A114 Guinier F., Fournet G. Small-angle scattering of X-rays. N.Y.: Willey. 1955. 687 p.
- A115 Нозик Ю.З., Озеров Р.П., Хеннинг К. Структурная нейтронография. М.: Атомиздат. 1979. Т. 1, 378 с.
- A116 Уманский Я.С. Рентгенграфия металлов. М: Metallurgia. 1967. 235 с.
- A117 Останевич Ю.М., Сердюк И.Н. Нейтронографические исследования структуры биологических макромолекул // Успехи физ. наук. 1982. Т. 137. С. 85.
- A118 Small-angle X-ray scattering. Ed. by O. Glatter, O. Kratky. London: Acad. Press. 1982. 278 p.
- A119 Mandelbrot B. The Fractal Geometry of Nature. Freeman, 1982. 315 p.
- A120 Смирнов Б.М. // Аэрогели. УФН, 1993, Т. 163. С. 1
- A121 Под ред. Пьетронеро Л. и Тозатти Э. Фракталы в физике. Труды VI международного симпозиума по фракталам в физике (МЦТФ, Триест, Италия, 9-12 июля 1985. М: Мир, 1988. С. 64
- A122 Смирнов Б.М. // Фрактальные кластеры. УФН, 1986. Т. 149. № 2. С. 177.
- A123 Bale H.D., P.W. Schmidt P.W. Small angle X-ray scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties// Phys. Rev. Lett., 1984, V. 53, P. 596-604.
- A124 Debye P., Anderson H.R., H. Brumberger H. Scattering by an inhomogeneous solid. II. The correlation function and its application // J. Appl. Phys. 1957, V. 28, P. 679-684.

- A125 Валиев Э.З., Остроушко А.А., Богданов С.Г. и др. Процессы формирования оксидных фаз с участием полимерно-солевых комплексов молибдата и вольфрамата аммония. // Поверхность. 2001. № 11. С. 38-48.
- A126 Freltoft T., Kjems J.K., Sinha S.K. Power-law correlations and finite-size effects in silica particle aggregates studied by small-angle neutron scattering // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. № 1. P. 269–275.
- A127 Под ред. Пьетронеро Л. и Тозатти Э. Фракталы в физике. Труды VI международного симпозиума по фракталам в физике (МЦТФ, Триест, Италия, 9-12 июля 1985. М: Мир, 1988. С. 64
- A128 Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной упорядоченностью. Состав, структура, фазовые превращения. М.: Наука, 1987, 160 с.
- A129 Southon P. Structural evolution during the preparation and heating of nanophase zirconia gels: A thesis submitted in fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy: Sydney: University of Technology, 2000. 369 p.
- A130 Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988.Т. 5. С. 387; Т. 4. С. 69.
- A131 Othaka O., Yamanaka T., Kume S. et al. Structural aspects of zirconium chemistry. // Proc. Japan Acad. Ser. B. 1990. V. 66. P. 190.
- A132 Шарыгин Л.М., Галкин В.М., Третьяков С.Я., Коренкова А.В. Исследование пористой структуры смешанного адсорбента на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия. // Неорганические материалы. 1988. Т. 24. № 10. С. 1673.
- A133 Шарыгин Л.М., Третьяков С.Я., Галкин В.М. Термическое поведение бинарного сорбента  $0,8\text{ZrO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного золь-гель методом. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 7. С. 1543.
- A134 Шарыгин Л.М, Гончар В.Ф., Моисеев В.Е. Золь-гель метод получения неорганических сорбентов на основе гидроксидов титана, циркония и олова. // Ионный обмен и ионометрия. Л.: Изд-во ЛГУ, вып. 5, 1986. С. 9.
- A135 Шарыгин Л.М. Гранулированный неорганический сорбент и способы его получения. // Ж. прикл. химии. 2002. Т. 45. № 9. С. 1427.
- A136 I.I. Mazin and J. Schmalian. Pairing symmetry and pairing state in ferropnictides - theoretical overview// Physica C 469, 2009, p.614-627/
- A137 Y. Senga and H. Kontani. Impurity-induced in-gap state and  $T_c$  in sign-reversing s-wave superconductors: analysis of iron oxypnictide superconductors// New Journal of Physics,

2009, v. 11, p. 035005-035016

- A138 Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, M. H. Du. Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ // Phys. Rev. Lett., 2008, v. 101, p. 057003
- A139 А. Е. Карькин, Б. Н. Гощицкий. Особенности электронных состояний соединений с сильными электронными корреляциями: исследование методом радиационного разупорядочения// ЭЧАЯ, 2006, Том 37, С. 1533-1591.
- A140 Rullier-Albenque F., Alloul H., and Tourbot R. Influence of Pair Breaking and Phase Fluctuations on Disordered High  $T_c$  Cuprate Superconductors // Phys. Rev. Lett. 2003, V. 91, P. 047001.
- A141 A.E. Karkin, J. Werner, G. Behr and B. N. Goshchitskii. Neutron-irradiation effects in  $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$  superconductor// Phys. Rev. B, 2009, V. 80, P. 174512.
- A142 Tarantini, M. Putti, A. Gurevich, Y. Shen, R. K. Singh, J. M. Rowell, N. Newman, D. C. Larbalestier, Peng Cheng, Ying Jia, and Hai-Hu Wen. Suppression of the Critical Temperature of Superconducting  $\text{NdFeAs}(\text{OF})$  Single Crystals by Kondo-Like Defect Sites Induced by  $\alpha$ -Particle Irradiation// Phys. Rev. Lett., 2009, V. 80, P. 174512.
- A143 Y. Nakajima, T. Taen, Y. Tsuchiya, T. Tamegai, H. Kitamura, and T. Murakami. Suppression of critical temperature in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  with point defects introduced by proton irradiation// arXiv:1009.2848.
- A144 АЕ. Karkin, M. R. Yangirov, Yu. N. Akshentsev, and B. N. Goshchitskii. Superconductivity in iron silicide  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  probed by radiation-induced disordering// Phys. Rev. B, 2011, V. 84, P. 054541.
- A145 T. Watanabe, H. Sasame, H. Okuyama, K. Takase, and Y. Takano// Disorder-sensitive superconductivity in the iron silicide  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  studied by the Lu-site substitutions. ArXiv:0906.5569
- A146 А. Е. Карькин, Т. Wolf, А. Н. Васильев, О. С. Волкова, Б. Н. Гощицкий. Влияние нейтронного облучения на свойства соединения  $\text{FeSe}$  в сверхпроводящем и нормальном состояниях// Физика металлов и металловедение, 2012, Том 113, С. 480.
- A147 U.Welzel, S.Freour, A.Kumar, E.Mittenmeijer. Diffraction stress analysis of grain interaction in polycrystalline materials// Z.Kristallogr. Suppl., 2006,v.23, p.43
- A148 A.Kumar, U.Welzel, E.Mettenmeijer. Diffraction stress analysis of strongly fibre-textured gold layers// Z.Kristallogr. Suppl., (2006),v.23, p.55

- A149 Bogdan Palosz. Nanocrystals: Breaking limitations of data analysis// 12th European Powder Diffraction Conference, 27–30 August 2010, Darmstadt, Germany. Abstracts, p. 3
- A150 Reinhard B. Neder. Characterization of Nanoparticles via Pair Distribution Function// 12th European Powder Diffraction Conference, 27–30 August 2010, Darmstadt, Germany. Abstracts, p. 24
- A151 Michela Brunelli, Mattia Allieta, Marco Scavini, Mauro Coduri, Claudio Ferrero. Nanoscale inhomogeneities in  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$  probed by PDF analysis and anomalous scattering// 12th European Powder Diffraction Conference, 27–30 August 2010, Darmstadt, Germany. Abstracts, p. 25
- A152 Kenneth R. Beyerlein, Mo Li, Robert L. Snyder, Paolo Scardi. Is the Debye-Waller Temperature Factor Applicable to Nanoparticles? //12th European Powder Diffraction Conference, 27–30 August 2010, Darmstadt, Germany. Abstracts, p. 28
- A153 Z.Kaszkur. Test of applicability of some powder diffraction tools to nanocrystals// Z.Kristallogr. Suppl., (2006),v.23, p.147
- A154 S.Stelmakh, E.Grzanka, Y.Zhao, W.Palosz, B.Palosz. Neutron diffraction studies of atomic vibrations of bulk and surface atoms of nanocrystalline SiC// Z.Kristallogr. Suppl., (2006),v.23, p.331
- A155 Конобеевский С.Т. Действие облучения на материалы.- М.:Атомиздат, 1967.- 403 с.
- A156 Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах.- М.: Мир, 1971.- 368с.
- A157 Леман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов.- М.: Атомиздат, 1979.- 296 с.
- A158 Пасечник М.В., Кашуба И.Е., Федоров М.Б., Яковенко Т.И. Ядра и радиационная стойкость материалов.- Киев: Наук. Думка, 1979, 240 с.
- A159 Келли Б. Радиационное повреждение твердых тел.- М.: Атомиздат, 1970.- 233 с.
- A160 Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М., Ожигов Л.С. и др. Некоторые проблемы физики радиационных повреждений Киев: Наук. Думка, 1979, 240 с.

- A161 Агранович В.М., Кирсанов В.В. Проблемы радиационных повреждений в кристаллах // Успехи физических наук.- 1976.-118, вып.1.- с.3-51.
- A162 V.V.Sagaradze, S.S.Lapin. Approaches to the Suppression of Irradiation-Induced Swelling of Stainless Steels// Phys. Met. Metallogr.,1997, v. 83, p. 417–427
- A163 Орлов А.Н., Паршин А.М., Трушин Ю.В. Физические аспекты ослабления радиационного распухания конструкционных материалов // ЖТФ, 1983б т. 53, с. 2367-2372
- A164 18. A.A.Turkin, A.S.Bakai. Recombination mechanism of point defect loss to coherent precipitates in alloys under irradiation J. Nucl. Matter 270, 1999, p.349-356
- A165 D.S.Gelles, L.E.Thomas, D.L.Sponseller. The effect of particle misfit on void formation under electron and neutron irradiation in gamma-prime strengthened superalloys// J. Nucl. Matter. 108&109, 1982, p.527-536
- A166 Yu.Taran, J.Schreiber, M.Vrana, P.Lukas, P. Strunz, P.Mikula. Microstrain analysis of low cycle fatigue austenite stainless steel samples by neutron diffraction// XVIII European Crystallographic Meeting. Praha, Czech Republic, August 15-20, 1998, A5-P9, p.208.
- A167 В.В.Сагарадзе, В.А.Шабашов, А.В.Литвинов, В.М.Колосков, В.Д.Пархоменко. Радиационно-индуцированное растворение частиц интерметаллидов Ni<sub>3</sub>Me (Ti, Al, Zr) в каскадах смещения в процессе облучения Fe-Ni-Me сплавов нейтронами при 340 К// ФММ, 2010, Т. 109, № 5, с. 520-528
- A168 S.E. Danilov, V.L. Arbuzov, V.A. Kazantsev. Radiation-Induced Separation of Solid Solution in Fe-Ni Invar// Journal of Nuclear Materials , 2011, v 414, pp. 200-204.
- A169 D.A. Perminov, A.P. Druzhkov, V.L. Arbuzov. Role of intermetallic nanoparticles in radiation damage of austenitic Fe-Ni-based alloys studied by positron annihilation// Journal of Nuclear Materials, 2011, v. 414, pp. 186-193.
- A170 Данилов С.Е., Арбузов В.Л. Структурно-фазовые превращения при термическом старении и облучении электронами в сплаве Fe-35Ni-3Ti //Известия высших учебных заведений. «Физика», 2011, т.54, вып1/2,с.214.
- A171 Сагарадзе В.В., Гощицкий Б.Н., Волкова Е.Г., Воронин В.И., Бергер И.Ф., Уваров А.И. Изменение структуры и микронапряжений в аустенитной стали 40Х4Г18Ф2 при карбидном старении// ФММ, 2011, т. 111, №1, с. 82-92.

- A172 В. В. Сумин, В. Г. Симкин, С. Г. Шеверев, М.В. Леонтьева-Смирнова, В.М.Чернов. Температурная зависимость параметра кристаллической решетки и фактора Дебая – Валлера стали ЭК-181// ФММ, 2009, т.108 (6), с.1-6.
- A173 В.В.Сумин, С.Г.Шеверев, П.А.Ведерников, R.Schneider, R.Wimproy, А.М.Балагуров. Результаты измерения остаточных деформаций в корпусе реактора ВВЭР-1000// ФТТ, 2010, т.52 (5), с. 930-933.
- A174 В. Л. Арбузов, Б. Н. Гощицкий, С. Е. Данилов, Ю. Н. Зуев, А. Е. Карькин, В. В. Сагарадзе. Радиационные дефекты и водород в аустенитной и аустенитно-мартенситной сталях при низкотемпературном нейтронном облучении // ФММ, 2010, т. 109, вып.3, С. 326-335
- A175 В.В.Сумин, Р.Н.Васин, И.В.Папушкин, Р.Вимпори, А.Ведерников, Ю.В.Свириденко, Р.Шнайдер, А.М.Балагуров. Результаты измерения остаточных деформаций в корпусе реактора ВВЭР-1000// Атомная энергия, 2011, т.110, в.2б, с. 78.
- A176 Иванов А.Н., Правдюк Н.Ф. Влияние облучения на структуру и свойства конструкционных материалов// Московское совещание, 1960, стр.136.
- A177 Cummings, W. V. X-ray Diffraction Studies of Defect Structures in Irradiated. Metals// J. Phys. Soc., Japan, 1963 ,vol. 18, Suppl. D1, pp. 189-194
- A178 Бутра Ф.П. Рентгенографические эффекты в облученных нейтронами кристаллах// ФММ, 1962, т. 9, с. 300.
- A179 Gray D.L., Cummings W.V. An X-ray diffraction study of irradiated molybdenum. Etude de diffraction par rayons x sur le molybdene irradié Röntgen-untersuchung von bestrahltem molybdän// Acta metallurgica, 1960, v. 8, No. 7, p. 446.
- A180 Ибрагимов Ш.Ш., Кармилов А.Г. Исследование свойств облученного нейтронами железа// ФММ, 1963, т.16, с. 40.
- A181 Гринчук П.П., Кирсанов В.В. Динамическое разрушение зон Гинье-Престона в процессе облучения// ФММ, 1974, т.38, № 4, с. 756.
- A182 Батенин И.В. и др., Исследовали влияние нейтронного облучения на механические свойства металлов// Московское совещание, 1960, стр.160.
- A183 Neklyudov I.M., Voyevodin V.N. Features of structure-phase transformations and

segregation processes under irradiation of austenitic and ferritic-martensitic steels // JNM, 1994, v.212-215, pp.39- 44.

- A184 Орлов А.Н., Паршин А.М., Трушин Ю.В. Физические аспекты ослабления радиационного набухания конструкционных материалов // ЖТФ, 1983, т. 53, с. 2367-2372.
- A185 В.Л. Арбузов, С.Е. Данилов, А.П. Дружков, Д.А. Перминов. Влияние пластической деформации и радиационных дефектов на структурно - фазовые превращения в аустенитных сплавах Н36 и Н36Т2. // ФММ, 2004, т.98, 64-69
- A186 A.P. Druzhkov, D.A. Perminov, V.L. Arbuzov. Effects of intermetallic nanoparticles on the evolution of vacancy defects in electron irradiated Fe Ni Al material. // J. Phys.: Condens. Matter, 18 (2006), p365-377.
- A187 A.P. Druzhkov, V.L. Arbuzov, S.E. Danilov. The effect of deuterium and tritium on formation and annealing of vacancy-type defects in deformed nickel. //Phys. Stat. Sol (a), 205 (2008), p. 1546–1551.
- A188 V.V. Sagaradze, Y.N. Zouev, B.N. Goshchitskii, V.L. Arbuzov. The effect of tritium and neutron irradiation on the structure and properties of reactor steels and alloys. //Fusion Engineering and Design, v.70, (2004), 57-66.
- A189 A.P. Druzhkov, V.L. Arbuzov, D.A. Perminov. Positron annihilation study of effects of Ti and plastic deformation on defect accumulation and annealing in electron-irradiated austenitic steels and alloys. // J. Nucl. Mater. 341 (2005) 153-163
- A190 M.L.Godlewski, M.Leskela. Excitation and recombination processes during electroluminescence of rare-earth activated materials// CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., 1994, v. 19, p.199-239.
- A191 A.Gallian, V.V.Fedorov, J.Kernal, J.Allman, S.B.Mirov, E.M.Dianov, A.O.Zabezhaylov, I.P.Kazakov. Spectroscopic studies of molecular-beam epitaxially grown Cr<sup>2+</sup>-doped ZnSe thin films// Appl.Phys.Lett., 2005, v. 86, 091105 (3 pages).
- A192 Р.Б.Моргунов, А.И.Дмитриев. Спиновая динамика в наноструктурах магнитных полупроводников (обзор)// ФТТ, 2009, т. 51, с. 1873-1889.
- A193 G.H. McCabe and Y.Shapira, V.Bindilatti and N.F.Oliveira, A.Twardowski and W.Mac, E.J.McNiff, M.Demianiuk. Distribution of Jahn-Teller distortions of Cr<sup>2+</sup> in ZnTe from magnetization steps// Solid State Communications, 1995, v. 95, p. 841-844.
- A194 V.Gudkov, A.Lonchakov, V.Sokolov, I.Zhevstovskikh. Ultrasonic investigation of the Jahn-Teller effect in ZnSe crystals doped with 3d- ions// J.Korean Phys.Soc., 2008, v. 53, p. 63-66.

- A195 Hsin-Hung Huang, Chih-An Yang, Po-Hsiang Huang, Chih-Huang Lai, T.S. Chin, Room temperature fabricated ZnCoO diluted magnetic semiconductors// J. Appl. Phys., 2007, v. 101, 09H116 (3 pages).
- A196 A.N.Baranov, P.S.Sokolov, O.O.Kurakevych, V.A.Tafeenko, D.Trots, and V.L.Solozhenko. Synthesis of rock-salt MeO-ZnO solid solutions (Me = Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) at high pressure and high temperature// High Pressure Research, 2008, v. 28, p. 515-519.
- A197 Полумагнитные полупроводники: пер.с англ. / под ред. Я.Фурдыны, Я.Косуца. М., Мир, 1992. 496 с.
- A198 С.Ф.Дубинин, В.И.Соколов, С.Г.Теплоухов, В.Д.Пархоменко, Н.Б.Груздев. Неоднородные искажения решётки в кристалле Zn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se// ФТТ, 2006, т.48, с. 2151-2156.
- A199 С.Ф.Дубинин, В.И.Соколов, С.Г.Теплоухов, В.Д.Пархоменко, В.В.Гудков, А.Т.Лончаков, И.В.Жевстовских, Н.Б.Груздев. Наноразмерные деформации решётки в кристалле ZnSe, легированном 3d- элементами// ФТТ, 2007, т.49, с. 1177-1182.
- A200 С.Ф.Дубинин, В.И.Соколов, А.В.Королев, С.Г.Теплоухов, Ю.Г.Чукалкин, В.Д.Пархоменко, Н.Б.Груздев. Магнитное состояние массивного кристалла Zn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se// ФТТ, 2008, т.50, с.1042-1044.
- A201 С.Ф.Дубинин, В.И.Соколов, В.Д.Пархоменко, В.И.Максимов, Н.Б.Груздев. Влияние легирования ионами никеля на структурное состояние оксида цинка// ФТТ, 2009, т.51, с.1905-1908.
- A202 С.Ф.Дубинин, В.И.Соколов, В.И.Максимов, В.Д.Пархоменко, В.А.Казанцев. Структурное и магнитное состояние низколегированного кристалла Zn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>Te// ФТТ, 2010, т.52, с.1486-1491.
- A203 T.P.Surkova, S.F.Dubinina, V.I.Maximov, S.A.Lopez-Rivera. Neutron diffraction research of local nanodistortions of crystal lattice in diluted magnetic semiconductors Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>S and Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Se (x = 0.01).// Physica status solidi C, 2012, V.9. No.8-9, p.1830-1832.
- A204 В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, Т.П.Суркова, В.Д.Пархоменко. Структурные неоднородности в кубическом кристалле ZnS, легированном ионами Fe<sup>2+</sup>. // ФТТ, 2012, т.54, вып.6. С.1062-1065.
- A205 В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, Т.П.Суркова, В.Д.Пархоменко. Структурные особенности в системе кубических кристаллов Zn<sub>0.999</sub>Fe<sub>0.001</sub>S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> (x=0; 0.2).// ФТТ, 2012, т.54, вып. 9. С.1639-1642.
- A206 T.Dietl, H.Ohno, F.Matsukura, J.Cibert, and D.Ferrand. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors// Science, 2000, v. 287, p. 1019-

1022.

- A207 S.Thota, T.Dutta and J.Kumar. On the sol-gel synthesis and thermal, structural, and magnetic studies of transition metal (Ni, Co, Mn) containing ZnO powders// J.Phys.:Condens. Matter, 2006, v. 18, p. 2473-2486.
- A208 T.P.Surkova, M.Godlewski, K.Swiatek, P.Kaczor, A.Polimeni, L.Eaves, W.Giriat. Intra-shell transition of 3d metal ions (Fe, Co, Ni) in II-VI wide-gap semiconductor alloys// Physica B, 1999, v. 273-274, p. 848-851.
- A209 H.Born, P.Thurian, T.Surkova, A.Hoffmann, W.Busse, H.-E.Gumlich, I.Brosler, W.Giriat. Photoluminescence dynamics of Co-doped  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  and  $ZnS_xSe_{1-x}$  crystals// J.Crystal Growth, 1998, v. 184/185, p. 1132-1136.
- A210 V.L.Galakhov, T.P.Surkova, M.V.Yablonskikh, A.V.Sokolov, E.Z.Kurmaev, L.Gridneva, S.Bartkowski, M.Neumann, J.Nordgren, S.A.Lopes-Rivera. Co 3d level position in ZnS: Co semiconductors// Phys.Rev.B, 2003, v. 68, p. 033204-033206.
- A211 T.P.Surkova, W.Giriat, M.Godlewski, and S.Permogorova. Transition metal impurities and electronic structure of ZnSe-based isovalent semiconductor alloys// Acta Phys.Pol. A, 1997, v. 92, p. 1009-1011.
- A212 G.W.Ludwig, H.H.Woodbury. Electron spin resonance in semiconductors// in: F.Seitz, D.Turnbull (Eds.), Solid State Physics, Vol.13, Academic Press, New York, 1962. P.223.
- A213 П.А.Селищев. Самоорганизация в радиационной физике. ООО «Видавництво», Киев (2004). 240 с.
- A214 В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, В.И.Соколов, В.Д.Пархоменко. Структурные деформации кубической решётки кристалла  $Zn_{1-x}Fe_xSe$ , ( $x=0.001$ ). // ФТТ, 2012, т.54, вып.7. С.1260-1263.
- A215 Ю.А. Изюмов, В.И.Анисимов. Электронная структура соединений с сильными корреляциями. М.- Ижевск, 2008. 376 с.
- A216 С.Ф.Дубинин, В.И.Максимов, В.Д.Пархоменко, В.И.Соколов, А.Н.Баранов, П.С.Соколов, Ю.А.Дорофеев. Тонкая структура и магнетизм кубического оксидного соединения  $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$ . // ФТТ, 2011, т.53, вып.7. С.1292-1297.
- A217 Ю.З.Нозик, Р.П.Озеров, К.Хенниг. Структурная нейтронография. Т.1. М., «Атомиздат», 1979. 344 с.
- A218 Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. Нейтронография магнетиков. М., Атомиздат, 1981. 194 с.