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. № 2405/3



ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

«ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЙ МОДИФИКАЦИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ВЫДЕЛЕНИЙ НАНОФАЗ В ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЛЛЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ (B ИСХОДНОМ И НЕЙТРОНАМИ РАЗУПОРЯДОЧЕНОМ БЫСТРЫМИ 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)»

Шифр заявки «2012-1.8-16-518-0003-030» (Государственный контракт от «20» июля 2012 г. № 14.518.11.7020)

Этап № 3: «Проведение дополнительных исследований. Обобщение и оценка результатов исследований»

(заключительный)

Руководитель НИР, чл.-корр. РАН

Б.Н.Гощицкий

«05» августа 2013 г.

Екатеринбург 2013 г.

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы, Б.Н. Гощицкий член-корр. РАН (1,4,5,6)12 05 . 0 подпись, дата Основные исполнители темы: Ю.Н. Скрябин гнс, 05.08.13 д.ф.-м.н. (1, 2, 3)подпись, дата Зав. лаб., В.И. Бобровский 05.08.13 к.ф.-м.н. (4, 5, 6, 7)подпись, дата А. А. Анохин студент- магистрант 08 13 (3) подпись, дата С.Г. Богданов ст. научн. сотр., 05.08.13 (2, 3, 7)к.ф.-м.н. подпись, дата вед. научн. сотр., Bound 05.08.13 Э.З. Валиев д.ф.-м.н. (2, 3)подпись, дата ст. научн. сотр., 05.08.13 В.И. Воронин к.ф.-м.н. (2, 3, 7)подпись, дата ст. научн. сотр., А.П. Вохмянин 0.5.08.13 hun к.ф.-м.н. (3) подпись, дата Ю.А. Григорьева ст. инж. (3) 05.08.13 подпись, дата А.Ф. Губкин ст. научн. сотр., 05.08.13 (2, 3)к.ф.-м.н. подпись, дата 05.08.13 ст. научн. сотр., А.П. Дружков к.ф.-м.н. (2, 3)

подпись, дата

вед. научн. сотр., д.фм.н.	Aun 0.5.08.13	С.Ф. Дубинин (2, 3)
ст. научн. сотр., к.фм.н.	Ret 05.08.13	В.А. Казанцев (3)
	полнись дата	
вед. научн. сотр., д.фм.н.	Ja 05.08-13	А.Е. Карькин (2, 3)
	подпись, дата	
ст. научн. сотр., к.фм.н.	Jul- 05.08.13	К.А. Козлов (3)
	полпись. дата	
инж.	have 05:08.13	К.В. Курочка (3)
	подпись, дата	
ст. научн. сотр., к.фм.н.	Mancurel, 05.08. 13.	В.И. Максимов (2, 3, 7)
	подпись, дата	
мл. научн. сотр.	Molo3 05.08.13	H.B. Морозова (3)
	подпись, дата	
рук. отдела к.фм.н.	Ma 05.08.13	В.Д. Пархоменко (2, 3, 7)
	полпись. дата	
научн. сотр.	Blegro 05.08.13	Д.А. Перминов (1, 2, 3)
	подпись, дата	
ст. научн. сотр., к.фм.н.	Auport, 05.08.13	А.Н. Пирогов (2, 3, 7)
	подпись, дата	
ст. научн. сотр., к.х.н.	100en 05.08.13	Н.В. Проскурнина (3)
	полпись. лата	
ст. научн. сотр., к.фм.н.	Afreip 05.08.13	А.В.Прошкин (3)

подпись, дата

ст. научн. сотр., к.ф.-м.н.

вед. научн. сотр., д.ф.-м.н. подпись, дата Мунту 05.08.2013

ly

05.08.2013

Ю.Г. Чукалкин (3, 7)

Н.А. Гоглева

А.Е. Теплых (2, 3, 7)

ст. научн. сотр., к.ф.-м.н.

подпись, дата 05082015

Е.А. Шерстобитова (3)

Нормоконтролер

подпись, дата 08.2013

Подпись, дата

4

Реферат

Отчет 77 с., 28 рис., 1 табл., 1 прил., 65 источников.

РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ, РАДИАЦИОННАЯ ФИЗИКА, ДЕФЕКТЫ, МАГ-НИТНЫЕ СТРУКТУРЫ, НАНОСТРУКТУРЫ, ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ, СИ-СТЕМЫ С СИЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ КОРРЕЛЯЦИЯМИ, ФАЗОВЫЕ ПЕ-РЕХОДЫ, 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 4.2–1000 К, 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:

а) 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). Обеспечение научноисследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ, проводимых организациями Российской Федерации, с предоставлением им возможности использования специализированных нейтронных методов научных исследований, разработанных на УСУ «Исследовательский водо-водяной атомный реактор ИВВ-2М, рег. № 01-34 (Нейтронный материаловедческий комплекс Института физики металлов УрО РАН), ИВВ - 2М (НМК ИФМ)» для получения фундаментальной научной информации о свойствах материалов различного назначения.

б) Проведение работ по развитию и частичной модернизации УСУ.

в) Реализация форм коллективного пользования УСУ для проведения научноисследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ.

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

a) Аналитический обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы.

б) Проведение методических разработок.

в) Проведение патентных исследований.

г) Синтез и аттестация образцов.

д) Проведение исследований для организаций-пользователей с использованием УСУ.

e) Разработка плана мероприятий, направленных на увеличение количества пользователей УСУ.

На втором этапе «Проведение теоретических и экспериментальных исследований. Частичная модернизация УСУ» были выполнены следующие работы:

 а) Проведение исследований физических свойств перечисленных в пп. 3.1.1 – 3.1.7 Технического задания материалов в исходном (не облучённом) состоянии с использованием УСУ.

б) Облучение синтезированных образцов сверхпроводящих и функциональных материалов, перечисленных в пп. 3.1.6 — 3.1.7 Технического задания, быстрыми нейтронами и гамма-квантами реактора ИВВ-2М.

в) Проведение исследований физических свойств облученных быстрыми нейтронами и гамма-квантами реактора ИВВ-2М материалов с использованием УСУ.

г) Проведение работ по частичной модернизации УСУ.

д) Проведение исследований для организаций-пользователей с использованием УСУ.

На третьем этапе «Проведение дополнительных исследований. Обобщение и оценка результатов исследований» были выполнены следующие работы:

а) Проведение дополнительных исследований.

б) Обработка, анализ и оценка полученных результатов.

в) Разработка рекомендаций по возможности дальнейшего применения полученных результатов, в том числе в реальном секторе экономики, а также в дальнейших исследованиях и разработках.

г) Проведение мероприятий, направленных на увеличение количества пользователей УСУ.

д) Подготовка публикаций по результатам исследований.

е) Проведение исследований для организаций-пользователей с использованием УСУ.

Краткие результаты НИР третьего этапа:

а) Впервые рассчитана температурная зависимость характеристик барокалорического эффекта для соединений $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_y$ с содержанием водорода y от 0 до 1,3. Впервые получены комплексные экспериментальные данные магнитной восприимчивости в постоянных и переменных магнитных полях, упругого рассеяния нейтронов, изотерм намагниченности в полях до 90 кЭ, которые позволили сделать

вывод о реализации в соединениях Tb₅Pd₂ и Ho₅Pd₂ сложных неэргодичных магнитных состояний типа кластерного стекла.

б) Показано, что в ряду RbAlO₂ – RbGaO₂ – RbFeO₂ параметры элементарных ячеек закономерно увеличиваются в результате роста ионного радиуса трехзарядного катиона. Обнаружен структурный фазовый переход в кубическую структуру при повышении температуры для RbGaO₂ и RbFeO₂ соответственно при 535 °C и 430 °C. Установлено, что в ряду твердых растворов $Rb_{2-2x}Al_{2-x}V_xO_4$ ($x = 0 \div 0.20$) переход из орторомбической фазы в кубическую при комнатной температуре наблюдается уже при введении 5% ванадия в подрешетку алюминия. Обнаружено значительное, на несколько порядков, увеличение величины катионной проводимости этих материалов при повышении температуры.

в) Показано, что при частичном замещении никеля атомами кобальта в LiNiPO₄ кристаллическая структура сохраняется, однако температура перехода в магнитоупорядоченное состояние понижается, также понижается и температура перехода соизмеримая — несоизмеримая фазы. Установлено, что существование модулированной структуры благоприятствует формированию торроидальных доменов в LiNiPO₄.

г) Показано, что в системе соединений $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Si}_2$ при x = 0.4 происходит магнитный фазовый переход от амплитудно-модулированной структуры к соизмеримой структуре с $\mathbf{k} = 0$. Обнаружено, что в системе соединений $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Ge}_2$ при x = 0.1 формируется несоизмеримая магнитная структура.

д) Установлено структурное состояние сорбента ZrO₂-PbO (10 мол. % PbO), определены параметры кристаллической решетки и коэффициенты заполнения позиций в зависимости от температуры отжига образцов.

e) Установлено, что полная деградация сверхпроводимости в YNi₂B₂C при облучении указывает на то, что это соединение относится к необычным сверхпроводникам со знакопеременной сверхпроводящей щелевой функцией.

ж) Выявлены особенности и закономерности структурных изменений в сплавах на основе железа и никеля при каскадном и бескаскадном облучениях высокоэнергетическими частицами.

Краткие итоговые результаты НИР:

а) Синтезированы поликристаллические образцы соединений типа R_5Pd_2 (R = Tb, Ho) для нейтронографического исследования магнитных, решеточных и тепловых свойствах соединений с гигантским магнитокалорическим эффектом. Предложена модель ферромагнетика $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$, которая удовлетворительно описывает свойства этого соединения, обладающего рекордным значениям величины магнитокалорического эффекта и линейной магнитострикции, и которая может быть использована для прогноза изменения их свойств при внешних воздействиях разного рода. Впервые рассчитана температурная зависимость характеристик барокалорического эффекта для соединений La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃H_y с содержанием водорода y от 0 до 1,3. Впервые получены комплексные экспериментальные данные магнитной восприимчивости в постоянных и переменных магнитных полях, упругого рассеяния нейтронов, изотерм намагниченности в полях до 90 кЭ, которые позволили сделать вывод о реализации в соединениях Tb₅Pd₂ и Ho₅Pd₂ сложных неэргодичных магнитных состояний типа кластерного стекла.

б) 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. Показано, что структурные аналоги RbAlO₂, моногаллат (RbGaO₂) и моноферрит (RbFeO₂) рубидия, претерпевают фазовые переходы соответственно при 450 °C и 535 °C. В обоих случаях изоструктурные низкотемпературные орторомбические фазы переходят в высокотемпературные кубические, при этом параметры и объем ячеек монотонно увеличиваются с ростом температуры. В ряду твердых растворов $Rb_{2-2x}Al_{2-x}V_xO_4$ ($x = 0 \div 0.20$) переход из орторомбической фазы в кубическую при комнатной температуре наблюдается уже при введении 5% ванадия в подрешетку алюминия. Показано, что в ряду RbAlO₂ – RbGaO₂ – RbFeO₂ параметры элементарных ячеек закономерно увеличиваются в результате роста ионного радиуса трехзарядного катиона. Обнаружен структурный фазовый переход в кубическую структуру при повышении температуры для RbGaO₂ и RbFeO₂ соответственно при 535 °C и 430 °C. Обнаружено значительное, на несколько порядков, увеличение величины катионной проводимости этих материалов при повышении температуры.

в) Получены поликристаллические порошки LiNiPO₄ 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. Установлено, что в соединении LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO₄ допирование кобальтом подавляет переход из несоизмеримой фазы с волновым вектором $\mathbf{k} = 2\pi/b(0, \tau, 0)$ в соизмеримую фазу с вектором $\mathbf{k} = 0$ при понижении температуры. Показано, что при частичном замещении никеля атомами кобальта в LiNiPO₄ кристаллическая структура сохраняется, однако температура перехода в магнитоупорядоченное состояние понижается, также понижается и температура перехода соизмеримая — несоизмеримая фазы. Установлено, что существование модулированной структуры благоприятствует формированию торроидальных доменов в LiNiPO₄.

г) Для нейтронных изучений 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. Показано, что магнитная структура $TbNi_2Si_2$

описывается вектором распространения $\mathbf{k}_1 = (0.5, 0.5, 0)$, магнитный порядок в соединениях Tb(Ni_{1-x}Mn_x)₂Si₂ с 0 < x < 0.4 описывается вектором $\mathbf{k}_2 = (0.5 - \mu, 0.5 + \nu, 0)$ и магнитное упорядочение в составах с x равным и больших 0.4 описывается вектором $\mathbf{k}_3 = 0$. Из расчета базисных функций следует, что базисные функции для спинов тербия и марганца являются одномерными и соответствуют амплитудно-модулированной структуре либо в базисной плоскости (1,1,0) и (1,-1,0) либо вдоль оси c. В частности, для состава с x = 0.1 установлено, что искомая магнитная структура есть поперечная спиновая волна с $\mathbf{k} = (0.409, 0.579, 0)$ при 4.2 K. Магнитные моменты ионов тербия и атомов марганца ориентированы вдоль оси c. Показано, что в системе соединений Tb(Ni_{1-x}Mn_x)₂Si₂ при x = 0.4 происходит магнитный фазовый переход от амплитудно-модулированной структуры к соизмеримой структуре с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$. Обнаружено, что в системе соединений Tb(Ni_{1-x}Mn_x)₂Ge₂ при x = 0.1 формируется несоизмеримая магнитная структура.

д) Для нейтронографического исследования структурных свойств были приготовлены три образца сорбентов ZrO_2 -Al₂O₃, отожженных при температурах 450, 600 и 950 °C. Установлено, что образцы твердого раствора оксидов циркония и свинца, отожженные при температурах 150, 300 и 350 °C, являются рентгеноаморфными. Показано, что процессы кристаллизации твердого раствора начинаются при 400 °C. Образуется тетрагональная кристаллическая структура (пр. гр. P4₂/nmc). Определены параметры атомной структуры и размеры блоков когерентного рассеяния. Установлено структурное состояние сорбента ZrO_2 -PbO (10 мол. % PbO), определены параметры кристаллической решетки и коэффициенты заполнения позиций в зависимости от температуры отжига образцов.

е) 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 . Установлено, что после облучения YNi_2B_2C быстрыми нейтронами поведение температуры сверхпроводящего перехода явно не согласуется с распространенным представлением о чисто электронфононном механизме сверхпроводимости в соединениях этого типа, предполагающим аномальный тип сверхпроводящего спаривания. Показано также, что облучение быстрыми нейтронами поликристаллических образцов $LaPt_4Ge_{12}$ приводит к быстрому подавлению сверхпроводимости. Установлено, что полная деградация сверхпроводимости в YNi_2B_2C при облучении указывает на то, что это соединение относится к необычным сверхпроводникам со знакопеременной сверхпроводящей щелевой функцией.

ж) Получены монокристаллы никеля для нейтронографических изучений процессов образования наноразмерных выделений интерметаллидов в Fe-Ni сплавах. Выявлены изменения структурно-фазовых состояний и физико-механических свойств чистого никеля и никеля, легированного бором и углеродом, в условиях радиационного (нейтроны и электроны) и деформационного воздействия. В качестве методов исследования использовали электронную микроскопию аннигиляцию позитронов, резистометрию, рентгеноструктурный анализ и измерение механических свойств. Проведен анализ полученных данных и сопоставление их с современными научными представлениями. В результате проведенных комплексных исследований сделаны заключения о влиянии облучения и деформации на структуру и физико-механические свойства никеля и его сплавов внедрения. Показано, что облучение быстрыми нейтронами приводит к незначительным нерегулярным изменениям параметра решётки и микронапряжений в сталях ЭК-181 и ЧС-139. В облучённых образцах присутствуют неоднородности двух характерных размеров 1–1,5 нм и 7–8 нм. Различия в радиационных изменениях параметров решёток и микронапряжений в сталях ЭК-181 и ЧС-139, скорее всего, связаны с различным химическим составом этих сталей. Выявлены особенности и закономерности структурных изменений в сплавах на основе железа и никеля при каскадном и бескаскадном облучениях высокоэнергетическими частицами.

Содержание

Вв	едение		14
1	Резуль	латы, полученные на предыдущих этапах выполнения Государствен-	
	ного к	онтракта	16
2	Провед	дение дополнительных исследований	20
	2.1	Соединения с гигантским магнитокалорическим эффектом	20
	2.2	Нейтронографическое исследование структурных и магнитных	
		неоднородностей в монокристаллах полупроводников II-VI, III-V,	
		легированных 3d-ионами	24
3	Обраб	отка, анализ и оценка полученных результатов	29
	3.1	Соединения с гигантским магнитокалорическим эффектом	29
	3.2	Твердые электролиты на основе фосфатов, алюминатов, ферратов	
		щелочных металлов	31
	3.3	Ферротороидальные мультиферроики системы соединений	
		$\operatorname{Li}(\operatorname{Co}_{x}\operatorname{Ni}_{1-x})\operatorname{PO}_{4}$	36
	3.4	Соединения $\mathrm{Tb}(\mathrm{Ni}_{1-x}\mathrm{Mn}_x)_2\mathrm{Si}_2$ и $\mathrm{Tb}(\mathrm{Ni}_{1-x}\mathrm{Mn}_x)_2\mathrm{Ge}_2$	38
	3.5	Сорбенты для очистки жидкометаллического теплоносителя от кис-	
		лорода и йода	44
	3.6	Системы с аномальным типом спаривания электронов	47
	3.7	Fe-Ni сплавы	49
	3.8	Итоговые результаты НИР	52
4	Разраб	ботка рекомендаций по возможности дальнейшего применения полу-	
	ченны	х результатов, в том числе в реальном секторе экономики, а также в	
	дальне	ейших исследованиях и разработках	56
	4.1	Соединения с гигантским магнитокалорическим эффектом	56
	4.2	Твердые электролиты на основе фосфатов, алюминатов, ферратов	
		щелочных металлов	57
	4.3	Ферротороидальные мультиферроики системы соединений	
		$\operatorname{Li}(\operatorname{Co}_{x}\operatorname{Ni}_{1-x})\operatorname{PO}_{4}$	57
	4.4	Соединения $\mathrm{Tb}(\mathrm{Ni}_{1-x}\mathrm{Mn}_x)_2\mathrm{Si}_2$ и $\mathrm{Tb}(\mathrm{Ni}_{1-x}\mathrm{Mn}_x)_2\mathrm{Ge}_2$	57
	4.5	Сорбенты для очистки жидкометаллического теплоносителя от кис-	
		лорода и йода	58
	4.6	Системы с аномальным типом спаривания электронов	58
	4.7	Fe-Ni сплавы	59
5	Прове,	дение мероприятий, направленных на увеличение количества пользо-	
	вателе	й УСУ	60
6	Подгот	говка публикаций по результатам исследований	61

7.1	Исследование магнитных свойств ЭК-181 и ЧС-139 для ОАО «Ин-
	ститут реакторных материалов» на 1 этапе
7.2	Нейтронографическое исследование атомной и магнитной структу-
	ры сложного оксида для Института естественных наук Уральского
	федерального университета на 1 этапе
7.3	Нейтронографическое исследование атомной и магнитной структу-
	ры допированного ванадием литий-марганцевого фосфата для Ин-
	ститута химии твердого тела УрО РАН на 1 этапе
7.4	Нейтронографическое исследование нанокомпозитов для Института
	неорганической химии СО РАН на 1 этапе
7.5	Исследование малоуглового рассеяния тепловых нейтронов на ста-
	лях ЭК-164 и ЧС-68 для ОАО «Институт реакторных материалов»
	на 2 этапе
7.6	Нейтронографическое исследование сложного оксида со структурой
	двойного перовскита для Института естественных наук Уральского
	федерального университета на 2 этапе
7.7	Исследование малоуглового рассеяния нейтронов на нанокомпози-
	тах для Институт неорганической химии СО РАН на 2 этапе
7.8	Нейтронографическое исследование образцов ZrO_2 , допированных
	окисью свинца, для ЗАО Производственно-научная фирма «Термок-
	сид» на 2 этапе
7.9	Сравнительные исследования необычных структурных состояний,
	возникающих в материалах при нейтронном и ионном облучении
	для ФГБУН Института электрофизики УрО РАН на 3 этапе
7.10	Исследование легированных ванадием твердых электролитов для
	$\Phi \Gamma \mathrm{БУH}$ Института высокотемпературной электрохими и Ур О РАН
	на 3 этапе
7.11	Исследования особенностей структурного состояния в металлофос-
	фатах лития для ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН
	на 3 этапе
7.12	Нейтронографические исследования наноструктурированных ком-
	позитов для $\Phi \Gamma E YH$ Института металлургии Ур О РАН на 3 этапе .
лючен	ие
ісок и	спользованных источников
Отчет	о проведении мероприятий, направленных на увеличение количества
пользо	рвателей УСУ

Обозначения и сокращения

ФМ — ферромагнетик

 $A\Phi M$ — антиферромагнетик

ИВВ-2М — Исследовательский водо-водяной атомный реактор ИВВ-2М

ИФМ УрО РАН — Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук

 $\lambda-$ длина волны нейтронов

СНА, dpa-число смещений на атом

Введение

Исследовательский атомный реактор ИВВ-2М (г. Заречный Свердловской обл.) является единственным в Урало-Сибирском регионе, где проводятся прикладные и фундаментальные исследования с использованием пучков 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 после воздействия высокоэнергетичных ядерных излучений и различных термообработок. 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 водо-водяной 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 г. № 9), в соответствии с которым заключен государственный контракт от «20» июля 2012 г. № 14.518.11.7020.

Конкретные цели выполнения НИР:

а) Получение значимых научных результатов о магнитных, решеточных и тепловых свойствах соединений с гигантским магнитокалорическим эффектом (La(Fe_xSi_{1-x})₁₃, ErCo₂, DyCo₂, FeRh и R₅Ge₂Si₂, 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 магнитострикторов и систем магнитного охлаждения.

б) 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.

в) 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 Li(Co_xNi_{1-x})PO₄ с целью определения условий возникновения нового типа доменов, пригодных для магнитной записи.

г) Получение новых научных результатов об особенностях магнитного фазового перехода «соизмеримая — амплитудно-модулированная магнитная структура» в соединениях $Tb(Ni_xMn_{1-x})_2Si_2$ и $Tb(Ni_xMn_{1-x})_2Ge_2$ с целью выяснения потенциальной возможности их использования в устройствах для магнитной записи.

д) 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.

e) 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.

ж) 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.

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

15

1 Результаты, полученные на предыдущих этапах выполнения Государственного контракта

Краткие результаты комплексного изучения наномодифицированных магнетиков, сверхпроводников, полупроводников и перспективных конструкционных и функциональных материалов в исходном и облученном быстрыми нейтронами состояниях, полученные на 1 этапе:

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:

а) Синтезированы поликристаллические образцы соединений типа R_5Pd_2 (R = Tb, Ho) для нейтронографического исследования магнитных, решеточных и тепловых свойствах соединений с гигантским магнитокалорическим эффектом.

б) 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.

в) Получены поликристаллические порошки LiNiPO₄ 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.

г) Для нейтронных изучений 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.

д) Для нейтронографического исследования структурных свойств были приготовлены три образца сорбентов ZrO₂-Al₂O₃, отожженных при температурах 450, 600 и 950 °C.

е) 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), SrFe₂As₂, EuFe₂As₂; поликристаллические образцы LaPt₄Ge₁₂, Sc₅Ir₄Si₁₀, LaRu₃Si₂; поли- и монокристаллические образцы YNi₂B₂C.

ж) Получены монокристаллы никеля для нейтронографических изучений процессов образования наноразмерных выделений интерметаллидов в Fe-Ni сплавах.

з) Подготовлен отчет о патентных исследованиях и обзор современной научной литературы по новым материалам, исследуемых в НИР.

Краткие результаты комплексного изучения наномодифицированных магнетиков, сверхпроводников, полупроводников и перспективных конструкционных и функциональных материалов в исходном и облученном быстрыми нейтронами состояниях, полученные на 2 этапе:

а) Предложена модель ферромагнетика $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$, которая удовлетворительно описывает свойства этого соединения, обладающего рекордным значениям величины магнитокалорического эффекта и линейной магнитострикции, и которая может быть использована для прогноза изменения их свойств при внешних воздействиях разного рода.

б) Показано, что структурные аналоги RbAlO₂, моногаллат (RbGaO₂) и моноферрит (RbFeO₂) рубидия, претерпевают фазовые переходы соответственно при 450 °C и 535 °C. В обоих случаях изоструктурные низкотемпературные орторомбические фазы переходят в высокотемпературные кубические, при этом параметры и объем ячеек монотонно увеличиваются с ростом температуры. В ряду твердых растворов Rb_{2-2x}Al_{2-x}V_xO₄ ($x = 0 \div 0.20$) переход из орторомбической фазы в кубическую при комнатной температуре наблюдается уже при введении 5% ванадия в подрешетку алюминия.

в) Установлено, что в соединении LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO₄ допирование кобальтом подавляет переход из несоизмеримой фазы с волновым вектором $\mathbf{k} = 2\pi/b(0, \tau, 0)$ в соизмеримую фазу с вектором $\mathbf{k} = 0$ при понижении температуры.

г) Показано, что магнитная структура TbNi₂Si₂ описывается вектором распространения $\mathbf{k}_1 = (0.5, 0.5, 0)$, магнитный порядок в соединениях Tb(Ni_{1-x}Mn_x)₂Si₂ с 0 < x < 0.4 описывается вектором $\mathbf{k}_2 = (0.5 - \mu, 0.5 + \nu, 0)$ и магнитное упорядочение в составах с x равным и большим 0.4 описывается вектором $\mathbf{k}_3 = 0$. Из расчета базисных функций следует, что базисные функции для спинов тербия и марганца являются одномерными и соответствуют амплитудно-модулированной структуре либо в базисной плоскости (1, 1, 0) и (1, -1, 0) либо вдоль оси c. В частности, для состава с x = 0.1 установлено, что искомая магнитная структура есть поперечная спиновая волна с $\mathbf{k} = (0.409, 0.579, 0)$ при 4.2 К. Магнитные моменты ионов тербия и атомов марганца ориентированы вдоль оси c.

д) Установлено, что образцы твердого раствора оксидов циркония и свинца, отожженные при температурах 150, 300 и 350 °C, являются рентгеноаморфными. Показано, что процессы кристаллизации твердого раствора начинаются при 400 °C. Образуется тетрагональная кристаллическая структура (пр. гр. P4₂/nmc). Определены параметры атомной структуры и размеры блоков когерентного рассеяния.

e) Установлено, что после облучения YNi₂B₂C быстрыми нейтронами поведение температуры сверхпроводящего перехода явно не согласуется с распространенным представлением о чисто электрон-фононном механизме сверхпроводимости в соединениях этого типа, предполагающим аномальный тип сверхпроводящего спаривания. Показано также, что облучение быстрыми нейтронами поликристаллических образцов LaPt₄Ge₁₂ приводит к быстрому подавлению сверхпроводимости.

ж) Выявлены изменения структурно-фазовых состояний и физико-механических свойств чистого никеля и никеля, легированного бором и углеродом, в условиях радиационного (нейтроны и электроны) и деформационного воздействия. В качестве методов исследования использовали электронную микроскопию аннигиляцию позитронов, резистометрию, рентгеноструктурный анализ и измерение механических свойств. Проведен анализ полученных данных и сопоставление их с современными научными представлениями. В результате проведенных комплексных исследований сделаны заключения о влиянии облучения и деформации на структуру и физикомеханические свойства никеля и его сплавов внедрения. Показано, что облучение быстрыми нейтронами приводит к незначительным нерегулярным изменениям параметра решётки и микронапряжений в сталях ЭК-181 и ЧС-139. В облучённых образцах присутствуют неоднородности двух характерных размеров 1–1,5 нм и 7–8 нм. Различия в радиационных изменениях параметров решёток и микронапряжений в сталях ЭК-181 и ЧС-139, скорее всего, связаны с различным химическим составом этих сталей.

з) Для проведения резистивных и магнитных измерений в реакторе ИВВ-2М проведены облучения быстрыми нейтронами поликристаллических образцов $Sc_5Ir_4Si_{10}$ флюенсами 2 и $5 \cdot 10^{19}$ см⁻².

и) С целью уточнения зависимостей от флюенса быстрых нейтронов структурных (методы исследования: нейтронная и рентгеновская дифракция, электронная микроскопия, дилатометрия), магнитных и электрических свойств были проведены дополнительные облучения в реакторе ИВВ-2М образцов различных геометрических размеров (форма образца определяется применяемым методом исследования) следующими флюенсами быстрых нейтронов:

- образцы реакторных сталей $Fe_{86}Cr_{12}W_2$ (без ДУО) и $Fe_{80}Cr_{12}W_2TiO_5$ (ДУО) флюенсами $1 \cdot 10^{18}$ см⁻², $5 \cdot 10^{18}$ см⁻² и $1 \cdot 10^{19}$ см⁻²;
- образцы конструкционных реакторных сталей ЭК-164 и ЧС-68 флюенсами $40(\sim 2 \cdot 10^{23})$ см⁻² и $84(\sim 4 \cdot 10^{23})$ см⁻²;

— образцы перовскитообразного мультиферроика $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ флюенсами быстрых нейтронов $1 \cdot 10^{19}$ см⁻², $1.8 \cdot 10^{19}$ см⁻², $3 \cdot 10^{19}$ см⁻² и $5 \cdot 10^{19}$ см⁻².

2 Проведение дополнительных исследований

2.1 Соединения с гигантским магнитокалорическим эффектом

Измерения кривых магнитной восприимчивости по протоколам ZFC (охлаждение в нулевом поле) — FC (охлаждение во внешнем магнитном поле) на поликристаллических образцах Ho_5Pd_2 и Tb_5Pd_2 в стационарных полях от 100 кЭ до 50 кЭ (рисунок 2.1) в интервале температур 2–140 К выявили следующие характерные особенности:

— Острый пик на ZFC-кривых при температуре $T_f = 27$ К для Ho₅Pd₂ и $T_f = 60$ К для Tb₅Pd₂ в полях меньше 1 кЭ;

— Наличие термомагнитного гистерезиса при температурах ниже характерной температуры $T_{\rm irr}$;

 — Сглаживание и сдвиг в область низких температур острого пика на ZFC-кривых с ростом внешнего магнитного поля;

— Подчинение полевой зависимости температуры $T_{irr}(H)$ закону Алмейда—Тулуза [1, 2], который в рамках теории эффективного поля для векторных спиновых стекол предсказывает существование линии на фазовой диаграмме температура — магнитное поле;

— Ярко выраженная аномалия на кривых производных магнитной восприимчивости по температуре при $T > T_f$ ($T_{inf} = 34$ K для Ho₅Pd₂ и $T_{inf} = 82$ K для Tb₅Pd₂).



Рисунок 2.1 — ZFC-FC кривые магнитной восприимчивости для соединений ${\rm Ho_5Pd_2}$ и ${\rm Tb_5Pd_2}$

Кроме того, из анализа высокотемпературной восприимчивости было установлено значительное отклонение кривых обратной восприимчивости от линии закона Кюри—Вейсса вплоть до температур в два раза превышающих температуру T_f . Оценка эффективного магнитного момента для ионов редкоземельных элементов из высокотемпературной части обратной магнитной восприимчивости (T > 200 K) выявила превышение ($\sim 0.5 \ \mu_B$) над теоретическими значениями для свободных ионов. Оценка изотермического изменения энтропии при приложении внешнего магнитного поля до 50 кЭ для Ho_5Pd_2 подтвердила наличие гигантского магнитокалорического эффекта, обнаруженного авторами [3]. Также было установлено, что величина изотермического изменения энтропии при приложении внешнего магнитного поля для соединения Tb_5Pd_2 в ~4.5 раза меньшее, чем для соединения Ho_5Pd_2 .

Измерения кривых магнитной AC-восприимчивости по протоколу ZFC (охлаждение в нулевом поле) на поликристаллических образцах Ho_5Pd_2 и Tb_5Pd_2 в осциллирующем поле с амплитудой $H_a = 4$ Э, частотами в интервале 0.9 < f < 997 Гц при температурах 2–70 К выявили следующие характерные особенности (рисунок 2.2):

— Наличие острого максимума на кривых реальной компоненты AC-восприимчивости для обоих соединений при температуре T_f ;

— Наличие резкого роста мнимой компоненты AC-восприимчивости при температуре близкой к T_f. Причем точка перегиба на кривой мнимой компоненты AC-восприимчивости соответствует максимуму на кривой реальной компоненты AC-восприимчивости, что является одним из характерных признаков замерзания спин-стекольного типа;

— Амплитуда и позиция максимумов при T_f на кривых реальной и мнимой компоненты AC-восприимчивости демонстрируют четкую зависимость от частоты осциллирующего поля f, характерную для систем типа спинового стекла. Оценка параметра Мидоша [4] для обоих соединений показала $\delta T_f = 0.008$ для Ho₅Pd₂ и $\delta T_f = 0.011$ для Tb₅Pd₂. Данные значения немного превышают значения, характерные для классических металлических спин-стекольных систем ($\delta T_f = 0.005$) и попадают в интервал значений характерных для кластерных стекол [4, 5, 6];

— Была предпринята попытка описать процесс замерзания при T_f в рамках гипотезы критического замедления при охлаждении до температуры близкой к температуре предполагаемого фазового перехода [4, 7]. Было показано, что для обоих соединений частотная зависимость температуры замерзания $T_f(f)$ удовлетворительно аппроксимируется степенным законом [4, 8] с параметрами, характерными для систем, демонстрирующих магнитное состояние типа кластерного стекла или спинового стекла;

— Была также предпринята попытка описать процесс замерзания при T_f в рамках гипотезы термически активированного процесса с учетом взаимодействия между магнитными кластерами (закон Фогеля—Фулчера [9]). Было установлено, что для обоих соединений частотная зависимость температуры замерзания $T_f(f)$ удовлетворительно аппроксимируется законом Фогеля—Фулчера с параметрами характерными для систем, демонстрирующих магнитное состояние типа кластерного стекла или спинового стекла.

Измерения кривых намагничивания и петель гистерезиса после охлаждения в нулевом магнитном поле на поликристаллических образцах Ho₅Pd₂ и Tb₅Pd₂ при приложении внешнего магнитного поля до 90 кЭ в квазистационарном режиме выявили следующие характерные особенности:

— Отсутствие насыщения даже при высоких полях до 90 кЭ. Оценка величины магнитного момента на редкоземельный ион в максимальном поле 90 кЭ показала малые, по сравнению с теоретическими, значения момента насыщения ($\mu = 8.8 \ \mu_B/\text{Ho}$ для Ho₅Pd₂ и $\mu = 7.9 \ \mu_B/\text{Tb}$ для Tb₅Pd₂), что является характерной чертой для систем типа кластерное стекло с сильной случайной магнитной анизотропией [10].

— Петли гистерезиса для Tb₅Pd₂ (рисунок 2.3) асимметричны и имеют «ступенчатый» характер в области низких температур. На вставках к рисунку 2.3 изображены температурная зависимость коэрцитивной силы (вверху) и петли гистерезиса при температуре T = 7 K, измеренные со скоростью 100 и 150 Э/с (внизу). Было показано, что положение скачков на кривой намагничивания зависит от скорости изменения внешнего магнитного поля. Подобное поведение высокополевой намагниченности было обнаружено для некоторых систем типа кластерное стекло [10]. Кроме того, дополнительное исследование релаксации остаточной намагниченности в при T = 2 K показало скачкообразное поведение релаксационной кривой. Для соединения Ho₅Pd₂ петли гистерезиса симметричны и являются «гладкими» вплоть до температуры T = 2 K.

Нейтронографическое исследование порошковых образцов Ho₅Pd₂ (рисунок 2.4) и Tb₅Pd₂ в интервале температур 2–190 К в нулевом магнитном поле и при приложении внешнего магнитного поля до 50 кЭ показало:

 Отсутствие рефлексов от посторонних фаз на нейтронограммах порошковых образцов Ho5_Pd2 и Tb₅Pd₂, снятых при высоких температурах в парамагнитном состоянии;

— Отсутствие дальнего магнитного порядка (отсутствие узких брэгговских максимумов магнитной природы) в обоих образцах при охлаждении в нулевом магнит-



Рисунок 2.2 — Температурная зависимость реальной и мнимой компонент AC-восприимчивости для соединений ${\rm Ho}_5{\rm Pd}_2$ и Tb $_5{\rm Pd}_2$

ном поле до температуры T = 2 К (минимальная температура, доступная в данном эксперименте);

— Появление корреляций ближнего антиферромагнитного порядка (широкие диффузные максимумы магнитной природы и характерный нулевой сателлит в области малых Q) при температурах выше T_f и сохранение антиферромагнитных спиновых кластеров в образцах при охлаждении в нулевом магнитном поле до температуры T = 2 К. Оценка волнового вектора магнитной структуры по угловым положениям широких магнитных максимумов указала на несоизмеримость антиферромагнитной структуры спиновых кластеров.

— Приложение внешнего магнитного поля до 10 кЭ приводит к полному подавлению ближнего антиферромагнитного порядка в Ho₅Pd₂ и реализации ферромагнитного состояния с упорядочением магнитных моментов вдоль пространственной диагонали кубической элементарной ячейки во всем объеме образца. Кроме того, зафиксировано ромбоэдрическое искажение кубической ячейки при возникновении ферромагнитного состояния. Для соединения Tb₅Pd₂ приложение внешнего магнитного поля до 65 кЭ приводит к частичному подавлению ближнего антиферромагнитного порядка и появлению ферромагнитного вклада на нейтронограммах.

Таким образом, принимая во внимание полученные впервые комплексные экспериментальные данные измерений магнитной восприимчивости в постоянных и переменных магнитных полях, упругого рассеяния нейтронов, измерений изотерм намагниченности в полях до 90 кЭ, был сделан вывод о реализации в соединениях Tb₅Pd₂ и Ho₅Pd₂ сложных неэргодичных магнитных состояний типа кластерного стекла. Детальный анализ кристаллической структуры соединений R₅Pd₂ (рисунок 2.5) позволяет предположить, что ключевую роль в реализации столь сложных магнитных состояний в соединениях Tb₅Pd₂ и Ho₅Pd₂ следующие факторы:

— квазидвумерный характер кристаллической структуры соединений R₅Pd₂ с характерными слоями, образованными редкоземельными атомами в позиции 48f, при-



Рисунок 2.3 — Петли гистерезиса, измеренные при температур
еT=2 K, 5 K со скоростью развертки магнитного пол
я 100 $\Im/{\rm c}$

водит к усилению и доминированию внутрислоевого 4f-5d-5d-4f обменного взаимодействия [11].

— беспорядок в распределении редкоземельных ионов по позиции 32е (фактор заселенности 50 %) и статистическое перемешивание редкоземельных ионов и палладия в другой позиции 32е приводят к фрустрации обменных взаимодействий [12].

2.2 Нейтронографическое исследование структурных и магнитных неоднородностей в монокристаллах полупроводников II-VI, III-V, легированных 3d-ионами

На легированных монокристаллах в структурной модификации сфалерита $\operatorname{Zn}_{1-x}\operatorname{Cr}_x$ Se в широком интервале замещения магнитоактивными ионами хрома ($0 \leq x \leq 0.045$) проведено нейтронографическое исследование и измерения магнитных свойств. Интерес к изучению структурных свойств выбранных объектов обусловлен, например, перспективностью данных материалов для использования в инжекционных лазерах, работающих в ближней ИК-области (2–3 μ м) за счёт возбуждения внутрицентрового излучения ${}^5\mathrm{E} - {}^5\mathrm{T}_2$ ионов Cr^{2+} [13]. В работе использовались, главным образом, кристаллы, полученные методом химического транспорта из га-



Рисунок 2.4 — Порошковые нейтронограммы соединения Ho_5Pd_2 , полученные на дифрактометре E6 (HZB, Berlin) в интервале температур 2–140 К при длине волны нейтронов $\lambda = 2.4$ Å



Рисунок 2.5 — Схематическое представление кристаллической структуры соединений R₅Pd₂: a) редкоземельные атомы в позиции 48f; b) атомы Pd и атомы редкой земли статистически распределенные по двум позициям 32e

зообразной фазы. Исследовали характер структурных и магнитных особенностей кубической решетки массивных монокристаллов указанного элементного состава. Нейтрон-дифракционные картины легированных кристаллов содержат ZnSe содержат эффекты ядерного диффузного рассеяния, обусловленные локальными статическими смещениями атомов, которые способны формировать наноразмерные неоднородности в исходной гранецентрированной кубической решётке (см., например [14]. Ранее было показано, что в легированных соединениях на основе ZnSe в широкой температурной области ян-теллеровские ионы хрома могут индуцировать искажения тетрагонального типа в исходной кубической кристаллической решетке; тенденция к тетрагональной деформации элементарной ячейки внутри неоднородной нанообласти с охлаждением усиливается [14, 15]. В настоящей работе впервые прослежен характер эволюции неоднородных нанообластей кристаллической структуры в зависимости от концентрации чужеродных ионов Cr. Рисунок 2.6 (a, b) иллюстрирует, что интенсивности диффузных максимумов, при совпадении их полуширин в пределах погрешности нашего эксперимента, соотносятся в соответствии с содержанием ян-теллеровских ионов хрома при их малом количестве. Точки на рисунке — эксперимент, пунктир — основания брэгговских рефлексов. Сплошными кривыми указаны максимумы диффузного рассеяния.



Рисунок 2.6 — Профили оснований рефлексов (022) на картинах нейтронной дифракции монокристаллов $\operatorname{Zn}_{1-x}\operatorname{Cr}_x\operatorname{Se}(x=0.0006~(a),\,0.0029~(b))$, измеренные вдоль < 100 > при 300 К

Дифракционные картины монокристалла $Zn_{1-x}Cr_xSe$ (x = 0.045), рисунок 2.7 (a, b), претерпевают более сложную трансформацию в сравнении с данными, полученными на кристаллах с существенно низким содержанием Cr. Представленный на рисунке 2.7 результат профильного анализа рефлексов указывает, по нашему мнению, на тенденцию к формированию длинноволновой модулированной сверхструктуры, с периодом ~ 20 Å, усиливающуюся при приближении количества легированных ионов хрома к пределу растворимости в объёме кристалла. Результаты магнитных измерений легированных кристаллов $Zn_{1-x}Cr_xSe$ (рисунок 2.8) свидетельствуют о наличии слабых антиферромагнитных корреляций, абсолютные величины которых повышаются с ростом содержания магнитоактивного иона. Очевидно, что модули-



Рисунок 2.7 — Профильный анализ брэгговского рефлекса (220) на картинах нейтронной дифракции кристалла $\operatorname{Zn}_{1-x}\operatorname{Cr}_x\operatorname{Se}(x=0.045)$, измеренных при температурах 300 K (a) и 30 K (b)



Рисунок 2.8 — Температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости, после вычитания диамагнитного вклада, для кристаллов $\operatorname{Zn}_{1-x}\operatorname{Cr}_x\operatorname{Se}(x=0.0015\text{ (a)}, 0.045\text{ (b)})$ из данных измерений вдоль < 110 > в постоянном магнитном поле H=1 кЭ

рованная сверхструктура, формирующаяся в образце с x = 0.045, в области комнатных температур не может быть магнитного происхождения и связывается нами с эффектами самоорганизации кристаллической решётки, имеющими упруго-деформационную природу. Полученный результат исследования структурных и магнитных свойств позволяет сформировать гипотезу о зарождении цепочек спинов, которые, по нашему мнению, могут лежать в основе антиферромагнитных корреляций, усиливающих своё проявление при низких температурах в парамагнитном кристалле $Zn_{1-x}Cr_xSe$ (x = 0.045) [16].

Проведенное при температуре T = 300К нейтронографическое исследование монокристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ (x = 0.0033), выращенного из расплава в растворе, показало одновременно как наличие сформированной «коротковолновой» сверхструктуры с волновым вектором $\mathbf{q} = (1/3, 1/3, 1/3)2\pi/a$ (a = 0.610 нм — параметр элементарной ячейки соединения ZnTe в модификации сфалерита), так и ярко выраженные тенденции к формированию длинноволновых модулированных сверхструктур. Характерные видимые сверхструктурные максимумы (рисунок 2.9) расположены между точками (004) и (440) обратной решётки. Светлыми кружками на рисунке выделены сверхструктурные максимумы.



Рисунок 2.9 — Картина нейтронной дифракции монокристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ (x = 0.0033), измеренная вдоль < 11 — 1 > между точками обратной решётки (004) и (440) при 300 К

Ранее полученные данные на легированных монокристаллах $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Se}$ (x = 0.003) [14], $\text{Zn}_{1-x}V_x\text{Se}$ (x = 0.002), $\text{Zn}_{1-x}V_x\text{Te}$ (x = 0.0002) [17] позволяют понимать представленный результат, как «отклик» кристаллической решётки сфалерита ZnTe, при её повышенной, по сравнению с остальными халькогенидами цинка, реакцией на локальные возмущения, индуцируемые в данном случае чужеродными ян-теллеровскими ионами Ni. Обнаруженные структурные особенности позволяют развивать гипотезы о механизмах трансформаций структур «сфалерит-вюрцит» при легировании 3d-ионами полупроводниковых матриц II-VI. Одновременное наличие очевидных признаков сильной тенденции к формированию длинноволновых модуляций (рисунок 2.10) в очередной раз подчёркивает то, что легированный 3d-ион с частично заполненной электронной d-оболочкой является сильным дестабилизатором кристал-

лической решётки полупроводника и требует дальнейшего понижения её симметрии для компенсации возмущения. На рисунке точки — эксперимент, пунктир — основание брэгговского рефлекса. Сплошными кривыми указаны максимумы диффузного рассеяния. При этом закономерности образования химической связи в соединениях II-VI могут выступать жёстким ограничителем указанной тенденции. (Материал находится в стадии подготовки к опубликованию.) При этом закономерности образова-



Рисунок 2.10 — Профиль основания рефлекса (220) на картине нейтронной дифракции монокристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}~(x=0.0033),$ измеренный вдоль < 1 – 10 > при 300 К

ния химической связи в соединениях II-VI могут выступать жёстким ограничителем указанной тенденции.

Полученные за отчётный период результаты могут быть использованы для улучшения качества синтеза материалов на основе соединений II-VI для устройств электронной оптики, выработки рекомендаций для продления сроков службы электролюминесцентных световых панелей и полупроводниковых лазеров. В целом, проделанная работа может послужить дальнейшим стимулом для проведения исследований, направленных на поиск материалов, пригодных для использования в устройствах спинтроники [18].

3 Обработка, анализ и оценка полученных результатов

3.1 Соединения с гигантским магнитокалорическим эффектом

В настоящее время в основном закончена работа по объяснению магнитных и магнитокалорических свойств ферромагнитных соединений $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$, в которых наблюдается гигантский магнитокалорический эффект и большая объёмная магнитострикция. Для объяснения этих свойств был применен оригинальный вариант обменно-стрикционной модели ферромагнетика. Особенностью этой модели является учет зависимости обменного взаимодействия температуры Дебая от объёма. Наш вариант обменно-стрикционной модели позволил количественно объяснить наблюдаемые на эксперименте в La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ значения изотермического изменения энтропии $\sim 20~{
m Дж/kr}$ -град и адиабатического изменения температуры $\sim 10{
m K}$ в окрестности магнитного фазового перехода первого рода. Согласно нашей модели фазовый переход в $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ является следствием сильного изотропного магнитоупругого взаимодействия (сильной зависимости обменного взаимодействия от объёма). Константа, являющаяся мерой этого взаимодействия, оказалась равной $4\cdot 10^{-13}$ Э и сравнимой по величине со значением этой постоянной в соединениях с сильным сильным магнитоупругим взаимодействием (инвары, RCo₂, YMn₂ и др.). Магнитоупругое взаимодействие в $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ приводит к большому спонтанному изменению объёма V в точке Кюри $\omega = \Delta V/V \sim 1.5 \cdot 10^{-2}$. Поскольку в La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ магнитный фазовый переход можно вызвать приложением магнитного поля, то объёмные деформации, сопровождающие этот переход, позволяют предложить использование этого материала для магнитострикторов. Наша модель объясняет также эксперименты по влиянию внешнего давления на величину намагниченности и температуры Кюри в этих соединениях. Модельные расчеты, которые мы провели, предсказывают также и барокалорический эффект (изменение энтропии и адиабатическое изменение температуры при приложении и снятии внешнего давления) и объясняют изменение магнитных свойств и характеристик магнитокалорического эффекта при гидрировании соединения $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_y$ с содержанием водорода y от 0 до 1,3. Причем температурная зависимость характеристик барокалорического эффекта для соединений этого класса рассчитана, по-видимому, впервые.

Нами также были проведены эксперименты по влиянию всестороннего давления на магнитные свойства соединения La(Fe_{0.86}Si_{0.14})₁₃. Мы показали, что при давлении в 20 кбар значительно уменьшается температура Кюри этого соединения и приблизительно на 20% уменьшается величина спонтанной объемной магнитострикции.

В последнее время продолжаются расчеты магнитных свойств и магнитокалорического эффекта в ферримагнитных соединениях RCo_2 (R = Er, Ho, Dy, Tb) с большим магнитокалорическим эффектом. Нами ранее был предложен подход по обобщению обменно-стрикционной модели для магнетиков с двумя магнитными подрешетками. Сейчас на основе этого обобщения мы рассчитали для этих соединений температурную зависимость намагниченности редкоземельной и кобальтовой подрешеток и зависимость температуры Кюри от давления. Показано, что наша модель может объяснить почему в соединениях RCo₂ (R = Er, Ho, Dy,) магнитный фазовый переход является переходом первого рода, а в соединениях с Tb — второго рода. В дальнейшем эти результаты будут использованы для расчета характеристик магнитокалорического эффекта в соединениях RCo₂. Отметим, что различный характер магнитного фазового перехода в соединениях RCo₂ с Er, Ho, Dy, Tb, Gd ранее объяснялся с помощью представления о метамагнитном переходе в системе коллективизированных d-электронов атомов кобальта под действием эффективного магнитного поля, которое есть сумма внешнего магнитного поля и эффективного обменного поля от редкоземельных атомов. Наше объяснение основано на учете зависимости обменного интеграла между атомами кобальта от межатомного расстояния. Считаем, что наши результаты прольют новый свет на необычные свойства соединений RCo₂.

По результатам работы с соединениями $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ две статьи находятся в печати (журнал ФТТ). По соединениям RCo_2 готовится статья в печать.

В литературе имеется несколько работ, где опубликованы результаты исследования магнитных свойств соединений R₅Pd₂. Тем не менее, отсутствие комплексного подхода к решению проблемы установления магнитной фазовой диаграммы не позволило авторам данных работ выявить сложный неэргодичный характер низкотемпературного магнитного состояния в соединениях R₅Pd₂. Применение нами комплексного подхода, включающего в себя измерение магнитной восприимчивости в постоянных и переменных магнитных полях, упругого рассеяния нейтронов, измерение изотерм намагниченности в полях до 90 кЭ и релаксационных кривых остаточной намагниченности позволило обнаружить характерные признаки стекольного состояния и идентифицировать магнитное состояние типа кластерное стекло среди большого количества вероятных сложных неравновесных магнитных состояний (спиновое стекло, возвратное спиновое стекло, магнитное стекло, ансамбль слабо взаимодействующих наночастиц/нанокластеров, система с магнитным фазовым расслоением). Таким образом, в рамках работы над данным проектом впервые был получен большой объем новых экспериментальных данных на поликристаллических и порошковых образцах Ho₅Pd₂ и Tb₅Pd₂, впервые был сделан вывод о реализации магнитного состояния типа кластерное стекло, впервые сделаны предположения о причинах существования сложного магнитного состояния в системе R₅Pd₂, впервые высказано предположение о существовании сложного неэргодичного магнитного состояния во всех соединениях серии R_5Pd_2 .

Интерес к исследованию материалов, демонстрирующих гигантский МКЭ, обусловлен возможностью создания на их основе высокоэффективных, экологически безопасных магнитных холодильников нового типа. Среди множества объектов обладающих высоким потенциалом применения в качестве материалов для магнитокриогенной техники особую позицию занимает соединение Ho_5Pd_2 . Соединение Ho_5Pd_2 обладает одним из самых больших значений относительной охлаждающей мощности (важнейший технический параметр для магнитокриогенной техники). Таким образом, впервые полученные нами новые экспериментальные данные, кардинальным образом меняющие представление о магнитном состоянии соединений Ho_5Pd_2 и Tb_5Pd_2 , безусловно, соответствуют мировому уровню.

3.2 Твердые электролиты на основе фосфатов, алюминатов, ферратов щелочных металлов

В отчетах за 1 и 2 этапы было приведены результаты синтеза и исследований проводимости и кристаллической структуры твёрдых электролитов $Rb_{2-2x}Al_{2-x}V_xO_4$ ($x = 0 \div 0.20$, комнатная температура), RbFeO₂ и RbGaO₂ в интервале температур 300–750 °C.

Для обработки результатов нейтронографических исследований были использованы современные методы анализа с использованием компьютерного комплекса с программами индицирования дифрактограмм Dicvol и уточнения структурных параметров Fullprof. Уточнение структурных параметров (координат, чисел заполнения атомов, размеров элементарной ячейки) было выполнено методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Индицирование нейтронограмм соединений $Rb_{2-2x}Al_{2-x}V_xO_4$ ($x = 0 \div 0.20$), RbFeO₂ и RbGaO₂ при комнатной температуре показало, что структура составов RbFeO₂, RbGaO₂ и Rb_{2-2x}Al_{2-x}V_xO₄ (x = 0 и 0.025) относится к орторомбической сингонии (пространственная группа Pbca) и все они изоструктурны KAlO₂ [19]. Было показано, что параметры элементарных ячеек закономерно увеличиваются в ряду RbAlO₂ – RbGaO₂ – RbFeO₂ в результате роста ионного радиуса трехзарядного катиона [20]. Также был обнаружен структурный фазовый переход в кубическую структуру при повышении температуры для RbGaO₂ и RbFeO₂ соответственно при 535 °C и 430 °C. Кроме того, было подтверждено, что при введении в моноалюминат рубидия пятизарядных катионов, таких как ванадия, сопровождается стабилизацией высокотемпературной кубической формы RbAlO₂ при низких температурах. В ряду твердых растворов $Rb_{2-2x}Al_{2-x}V_xO_4$ ($x = 0 \div 0.20$) переход из орторомбической фазы в кубическую фазу при комнатной температуре наблюдается уже при введении 5% ванадия в подрешетку алюминия.

Измерения электропроводности этих материалов показали значительное, на несколько порядков, увеличение величины катионной проводимости при повышении температуры. Так, например, рубидий-катионной проводимости RbFeO₂ при комнатной температуре ионная проводимость составляет ~ $5 \cdot 10^{-8}$ См·см⁻¹. При повышении

температуры она быстро возрастает, достигая величины $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при ~ 900 К, при этом энергия активации составляет $24.1 \pm 0.15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. При дальнейшем повышении температуры рубидий — катионная проводимость увеличивается в 2 раза, энергия активации при этом снижается до $19.9 \pm 0.11 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Электропроводность RbAlO₂ в отсутствие добавок составляет ~ $3.2 \cdot 10^{-3} - 10^{-4}$ См·см⁻¹ и резко возрастает при введении добавки ванадия. Максимальные значения электропроводности в Rb_{2-2x}Al_{2-x}V_xO₄ составляют ~ $5 \cdot 10^{-3}$ См·см⁻¹ при 300 °C, ~ $2 \cdot 10^{-2}$ См·см⁻¹ при 700 °C и наблюдаются при x = 0.075.

При анализе полученных экспериментальных нейтронографических результатов мы использовали автоматизированную систему кристаллохимического анализа TOPOS [21], позволяющую проводить комплексное изучение геометрических и топологических свойств кристаллических структур любой сложности на выборках любого объема, и которая является основным инструментом для проведения теоретических исследований. Для построения карты проводимости исследованных соединений она была модифицирована специально для исследования путей миграции ионов в твердых электролитах. Совокупность путей миграции (карта проводимости) в TOPOS представляется в виде графа Вороного-Дирихле, вершины и ребра которого соответствуют вершинам и ребрам полиэдров Вороного-Дирихле, построенных для всех атомов структуры. Геометрически вершины графа Вороного-Дирихле отвечают точкам, наиболее удаленным от окружающих атомов, т.е. центрам пустот структуры. Ребра графа Вороного—Дирихле моделируют центральные линии каналов, соединяющих пустоты. Доступность пустоты для подвижных ионов определяется ее радиусом, который рассчитывают как радиус сферы, имеющей объем полиэдра Вороного-Дирихле, построенного для центра пустоты с учетом всех окружающих ее атомов. Если радиус иона не превышает радиус пустоты, то пустота считается доступной для иона. Радиус сечения канала оценивается как среднее геометрическое расстояние от центра тяжести сечения канала до атомов, формирующих этот канал. Ион может свободно пройти через элементарный канал, если сумма радиуса иона (r_i) и усредненного радиуса атомов, формирующих канал (r_a) , не превышает радиус сечения канала (r_c) : $r_i + r_a \leqslant r_c$. Для учета возможной поляризации (деформации) ионов при прохождении их через канал вводится коэффициент деформации $\gamma_{ia} \leq 1$. Тогда записанное выше условие будет иметь следующий вид: $\gamma(r_i + r_a) \leqslant r_c$. Величина γ_{ia} зависит от природы подвижных катионов и анионов каркаса. Например, для литийкислородсодержащих твердых электролитов $\gamma_{LiO} = 0.9$ (что соответствует 10%-ной деформации катионов и анионов), а для $KAlO_2 \gamma_{KO} = 0.85$. Предполагается, что вещество может быть ионным проводником, если в нем имеется хотя бы в одном направлении бесконечная система каналов, доступных для подвижных катионов.

Отметим, что применение этой программы опирается на экспериментальные параметры. Поэтому мы проанализировали наши кристаллографические данные с целью выявления геометрических особенностей исследованных твердых электролитов. На рисунке 3.1 приведена модель кристаллической структуры низкотемпературной фазы KAlO₂, характерная для исследованных нами соединений RbMeO₂ (Me = Al, Ga, Fe, V).



Рисунок 3.1 — Кристаллическая структура низкотемпературной фазы KAlO₂

Все атомы располагаются в общих позициях 8c (xyz); два независимых катиона Al³⁺ окружены 4 анионами O²⁻ каждый, образуя геометрически схожие тетраэдры AlO₄. На рисунке 3.1 видно, что тетраэдры AlO₄ развернуты относительно друг друга и связаны между собой вершинными атомами кислорода, образуя жесткий каркас, в котором существуют полости, занятые ионами калия. Каждый из двух независимых ионов K^+ (в нашем случае Rb^+) окружен 8 ионами O^{2-} , которые образуют искаженные полиэдры. Длины связи в них различаются более чем на 15% от среднего, и степени искажения более чем на порядок превышают искажения тетраэдров AlO_4 и в 4 раза отличаются между собой. Средние длины связи в полиэдрах также значительно отличаются, что подтверждает неэквивалентность окружения катионов Rb1 и Rb2, и, следовательно, различную прочность связи Rb–O в структуре, а также обосновывает выбранную величину деформации 15% ($\gamma_{Rb} = 0.85$) для связей Rb–O. На высокую подвижность ионов Rb⁺ указывает большая экспериментальная величина фактора Дебая—Валлера для ионов калия. Средняя длина связи L_{Rb-O} в полиэдре Rb1O₈ больше чем в Rb2O₈ и, следовательно, прочность связи калия с кислородом в узле Rb1 меньше по сравнению с узлом Rb2. Полученные экспериментальные данные указывают на предпосылки для возникновения в данном соединении проводимости по катионам рубидия, причем более высокой подвижности следует ожидать от катионов, занимающих в решетке узлы Rb1.

Кроме того, мы можем говорить о существовании в кристаллической структуре RbMeO₂ сквозных каналов с расположенными в них цепочками ионов рубидия. Анализ с помощью программы TOPOS подтвердил, что топологическая структура системы каналов в полиморфных модификациях RbFeO₂ аналогична таковой в KAlO₂ [19]. Глобальная топология системы каналов в обеих фазах KFeO₂ соответствует алмазной сетке; в орторомбической модификации сетка каналов геометрически искажена.

В низкотемпературной орторомбической фазе феррита рубидия имеется пять неэквивалентных элементарных каналов I-V (т.е. каналов, соединяющих соседние пустоты), через которые может осуществляться электромиграция катионов рубидия (рисунок 3.2).



Рисунок 3.2 — Двумерные системы каналов (010) в орторомбической фазе $\rm RbFeO_2$

При фазовом переходе в кубическую структуру все каналы становятся эквивалентными и их сечения выравниваются. Картина движения катионов рубидия в высокотемпературной фазе показана на рисунке 3.3.



Рисунок 3.3 — Трехмерная система каналов в кубической фазе RbFeO₂

Аналогичная система проводящих каналов реализуется в RbGaO₂. С повышением температуры решетки соединений RbFeO₂ и RbGaO₂ решетка расширяется, что приводит к увеличению сечения каналов проводимости. На рисунках 3.4 и 3.5 приведены температурные зависимости радиусов каналов проводимости.



Рисунок 3.4 — Зависимость размеров каналов проводимости от температуры $${\rm RbFeO_2}$$

На рисунках 3.4 и 3.5 видно, что сечения каналов сильно различаются в орторомбической фазе. Некоторые радиусы каналов не превышают, либо близки к критическому значению минимально возможной величине 2.3 Å необходимой для возможности перемещения катионов по этим каналам. Следовательно, проводимость в ромбической фазе RbFeO₂ и RbGaO₂ должна быть значительно анизотропной. По мере роста температуры их размеры увеличиваются, становятся равными для всех каналов и превышают критический размер. Таким образом, при высокой температуре проводимость становится изотропной и трехмерной.

При легировании подрешетки трехвалентного алюминия пятивалентным ванадием большего радиуса в $Rb_{2-2x}Al_{2-x}V_xO_4$, с одной стороны, растет объем ячейки и, соответственно, увеличивая размеры каналов проводимости, обеспечивает рост катионной проводимости. Этому способствует также наблюдаемый структурный переход в кубическую фазу при концентрации 0.05 V. С другой стороны, возникают вакансии в рубидиевой подрешетке, что приводит к увеличению подвижности катионов рубидия и также росту проводимости.

Таким образом, выполненная работа показала применимость и преимущество нейтронографического метода для изучения кристаллографических особенностей, прецизионного уточнения структурных параметров твердых электролитов. В настоящее время он находит все большее применение при изучении твердых электролитов, механизмов их катионной проводимости и возникновении суперионного состояния при высоких температурах. Особенно это относится к высокотемпературным исследованиям с помощью дифракции тепловых нейтронов, которых в настоящее время в мире насчитываются единицы при исследовании твердых электролитов. Таким образом, выполненная работа находится на мировом уровне.

Второй отличительной чертой представленной работы является впервые выполненный анализ путей (каналов) проводимости с использованием прецизионных структурных данных в широком температурном интервале с помощью уникального метода, реализованного в компьютерном комплексе программ TOPOS. Этот метод не имеет мировых аналогов, реализован в комплексе программ TOPOS, который доступен по адресу http://www.topos.samsu.ru. T.e. можно говорить о превышении



Рисунок 3.5 — Зависимость размеров каналов проводимости от температуры RbGaO₂

мирового уровня анализа структурных данных. Результатом такого анализа становятся количественные данные о каналах проводимости, и они будут способствовать развитию теоретических представлений о природе суперионного состояния твёрдых электролитов и механизмах его реализации.

3.3 Ферротороидальные мультиферроики системы соединений ${\rm Li}({\rm Co}_x{ m Ni}_{1-x}){ m PO}_4$

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 [22, 23].

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 [24]. 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 [25]. Исследованиям спонтанных и индуцированных магнитным полем магнитных переходов из соизмеримой фазы в несоизмеримую фазу уделяется непрерывное внимание на протяжении многих лет [26, 27, 28, 29].

Литиевые ортофосфаты LiTPO₄, где T = Mn, Fe, Co или Ni являются изоструктурными представителями мультиферроиков, имеющих значительный магнитоэлектрический эффект ниже температуры Heeля [30, 31]. Хотя свойства этих соединений изучаются уже длительное время, тем не менее, микроскопические механизмы, приводящие к большой величине магнитоэлектрического эффекта, до сих пор не установлены [32, 33]. В этой группе ортофосфатов LiNiPO₄ выделяется наличием магнитного перехода из соизмеримой антиферромагнитной фазы в несоизмеримую фазу.

Ортофосфат лития принадлежит к семейству литиевых ортофосфатов с оливин кристаллической структурой (пространственная группа Pnma) [34]. Имеющиеся в литературе нейтронографические данные показывают, что ортофосфаты LiNiPO₄ и LiCoPO₄ 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 [35, 36].

36
При нейтронографических измерениях LiNiPO₄ было обнаружено [37, 38], 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. Несоизмеримая структура описывается волновым вектором $\mathbf{k} = 2\pi/b(0, \tau, 0)$, где $\tau \approx 0.1$.

Чтобы выяснить роль несоизмеримой структуры в формировании магнитодиэлектрических свойств ортоферрита LiNiPO₄ мы проводим исследование системы соединений Li(Ni_{1-x}Co_x)PO₄, в которой ионы никеля замещаются на ионы кобальта. Как уже выше отмечалось, в отличие от LiNiPO₄ ортоферит LiCoPO₄ имеет простую ($\mathbf{k} = 0$) антиферромагнитную структуру с магнитными моментами, ориентированными вдоль *b*-оси во всей области магнитного упорядочения. 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 магнито-диэлектрического коэффициента позволит сделать вывод о роли несоизмеримого магнитного порядка на формирование магнито-диэлекрического состояния.

На рисунке 3.6 приведена в качестве примера рентгенограмма ортоферрита LiNiPO₄. Из расчета рентгенограмм мы установили, что образец имеет орторомбическую решетку с параметрами a = 10.035(1) Å, b = 5.853(1) Å и c = 4.681(1) Å. Эти данные хорошо согласуются с литературными. Рентгенограмма образца с x = 0.1 подобна приведенной для x = 0.



Рисунок 3.6 — Экспериментальная и расчетная рентгенограмма соединения LiNiPO_4

Частичное замещение никеля атомами кобальта приводит к понижению температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние. Это хорошо видно, из данных магнитных измерений, приведенных на рисунке 3.7. Подобие температурных зависимостей восприимчивости для LiNiPO₄ и LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO₄ позволяет считать, что переход соизмеримая — несоизмеримая фазы также происходит и в LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO₄. В ближайшее время будут проведены нейтронографические измерения при разных температурах, чтобы выяснить каким образом происходит этот переход.

Таким образом, при частичном замещении никеля атомами кобальта в LiNiPO₄ кристаллическая структура сохраняется, однако температура перехода в магнитоупорядоченное состояние понижается. При этом понижается и температура перехода соизмеримая — несоизмеримая фазы. По-видимому, существование модулированной структуры благоприятствует формированию торроидальных доменов в LiNiPO₄. Такие домены представляют большой интерес для устройств магнитной записи.

3.4 Соединения $Tb(Ni_{1-x}Mn_x)_2Si_2$ и $Tb(Ni_{1-x}Mn_x)_2Ge_2$

Тройные интерметаллические соединения $\mathrm{RM}_2\mathrm{X}_2$ с M = Ni, Mn, X = Ge или Si являются представителями класса антиферромагнетиков с высокой температурой Heeля ($T_N > 400$ K) и привлекают большой интерес благодаря наличию в них спонтанных и индуцированных внешним полем магнитных фазовых переходов [39, 40, 41]. Эти соединения кристаллизуются в структуру типа ThCr₂Si₂ (см. рисунок 3.8), сформированную редкоземельным ионом, марганцевыми атомами и атомами X элемента в последовательности R-X-M-X-R, перпендикулярную к тетрагональной оси [42, 43]. На рисунке черные кружки — редкоземельные ионы, серые кружки — атомы М-металла, белые кружки — X-атомы.

Редкоземельные ионы в соединениях RM_2X_2 отделены друг от друга слоями X- и M-атомов, поэтому между спинами R ионов имеет место только косвенное обменное взаимодействие через электроны проводимости. Хотя это взаимодей-



Рисунок 3.7 — Температурные зависимости восприимчивости соединений LiNiPO₄ и LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO₄

ствие 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 на энергетический спектр иона. Наиболее ярко выраженное влияние кристаллического электрического поля проявляется в низкотемпературных метамагнитных фазах соединения TbNi₂Si₂ [44]. При температурах ниже T_N разнообразные коллинеарные и неколлинеарные магнитные структуры реализуются в этих соединениях [45, 46, 47, 48, 49].

Соединения TbMn₂X₂ были исследованы различными экспериментальными методами, которые свидетельствуют об их относительно простой магнитной структуре этих соединений [43, 44, 50, 51]. Например, согласно [50], соединение TbMn₂Ge₂ имеет коллинеарную ферримагнитную структуру при $T < T_C^R$, которая трансформируется в скошенную структуру при $T_{tr} \sim 30$ K, а соединение TbMn₂Si₂ является коллинеарным антиферромагнетиком во всем интервале температур ниже T_C^R .

Соединение TbNi₂Si₂ обладает амплитудно-модулированной структурой ниже $T_N = 15$ K с волновым вектором магнитной структуры $\mathbf{k} = (0.5 + \tau, 0.5 - \tau, 0)$, $\tau \approx 0.074$. При температуре ниже $T_t = 9$ K 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 кристаллического электрического поля [39]. Атомы никеля немагнитные. Основное состояние представляет собой два синглета, близко расположенных друг к другу, что приводит к многообразию магнитных структур, наблюдаемых в TbNi₂Si₂. Приложение внешнего магнит-



Рисунок 3.8 — Элементарная ячейка соединения типа RM₂X₂

ного поля сопровождается пятью последовательными метамагнитными фазовыми переходами [47]. Из них наиболее яркий переход из исходной фазы (H = 0) в антиферромагнитную фазу.

Соединение TbNi₂Ge₂ было исследовано двумя группами авторов. Пинто с соавторами [52] наблюдали два магнитных перехода: $T_N = 16$ K, $T_t = 9$ K при магнитных и нейтронографических измерениях (см. рисунки 3.9 и 3.10). Они сделали вывод, что структура ниже T_N — несоизмеримая структура, а структура ниже T_t была обозначена ими как сложная структура. В работе [53] также было обнаружено два перехода: $T_N = 17$ K, $T_t = 10.25$ K. 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 3.11) описывается вектором $\mathbf{k} = (0.5, 0.5, 0.5)$. Следует также отметить, что в работе [53] указывается величина магнитного момента Tb иона, равная 12.4 μ_B , что значительно превышает момент свободного иона (9 μ_B). Полного описания магнитной структуры TbNi₂Ge₂ не сделано до настоящего времени.

Следует подчеркнуть, что возникновение амплитудно-модулированной структуры и ее трансформация в соизмеримую структуру или структуру с равными по величине магнитными моментами наблюдается во многих интерметаллических редкоземельных соединениях [54]. За возникновение амплитудно-модулированной структуры ответственно косвенное обменное взаимодействие через электроны проводимости. Его осцилляции связаны с периодичностью вектора Ферми электронов проводимости. Как следует из самых общих расчетов, амплитудно-модулированная структура не может быть устойчивой при 0 К из-за эффекта энтропии [55]. Эта структура может быть устойчивой только при конечных температурах, так как энтропия синусоидального упорядочения спинов выше, чем энтропия магнитной структуры с равными магнитными моментами.

В нашей работе мы исследовали магнитный фазовый переход от амплитудномодулированной структуры в TbNi_2Si_2 к соизмеримой структуре с k = 0 в TbMn_2Si_2 .

Магнитные измерения проведены на установке сильных магнитных полей и на магнитометре SQUID.

Рентгенографические измерения были выполнены с помощью аппарата ДРОН-1УМ при комнатной температуре. Нейтронографические измерения проводились на дифрактометре Д-2 при 293 и 4.2 К.

На рисунке 3.9 приведена в качестве примера рентгенограмма соединения TbNi₂Si₂.

Подобные рентгенограммы были получены для остальных соединений Tb(Ni_{1-x}Mn_x)₂Si₂. Из расчета рентгенограмм были установлены концентрационные зависимости параметров решетки и объема элементарной ячейки. Они приведены на рисунке 3.10, где прямоугольники — наши данные, точки — взяты из литературы.

40

Видно, что при концентрации x = 0.4 происходит резкое изменение параметров и объема элементарной ячейки. Это может указывать на наличие магнитного перехода при концентрации x = 0.4.

Это предположение подтверждается результатами магнитных измерений, представленных на рисунке 3.11. Видно, что зависимости намагниченности соединений с x = 0.05, 0.1 и 0.2 содержат скачки намагниченности в относительно малых полях. Они обусловлены влиянием магнитного поля на амплитудно-модулированную структуру этих соединений. Кривая при x = 0.4 содержит лишь один скачок только при больших полях. Кривые намагниченности с концентрацией x = 0.6, 0.8 и 1.0 монотонны и не содержат аномалий.



Рисунок 3.9 — Экспериментальная и расчетная рентгенограммы соединения ${
m TbNi_2Si_2}$



Рисунок 3.10 — Концентрационные зависимости параметров и объема элементарной ячейки соединений ${\rm Tb}({\rm Ni}_{1-x}{\rm Mn}_x)_2{\rm Si}_2$

Понять магнитную структуру соединений $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Ge}_2$ можно из полевых зависимостей, представленных на рисунке 3.12. При x = 0 нет аномалий на кривых и, учитывая литературные данные, можно сделать вывод, что магнитная структура — коллинеарный антиферромагнетик. Замещение атомов никеля на атомы марганца индуцирует образование несоизмеримой магнитной структуры, что сопровождается скачками намагниченности.

Мы провели нейтронографические измерения при 4.2 К. Полученные нами нейтронограммы соединений $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Si}_2$ приведены на рисунке 3.13. Нейтронограммы свидетельствуют о весьма необычном поведении магнитной структуры этих соединений.

Видно, что частичное замещение до x = 0.1 атомов никеля на атомы марганца не вызывает заметных изменений в количестве рефлексов и их угловых положений. Но уже при x = 0.2 нейтронограмма не содержит чисто магнитных рефлексов. Следовательно, антиферромагнитный порядок Tb моментов разрушается при допи-



Рисунок 3.11 — Полевые зависимости намагниченности соединений ${
m Tb}({
m Ni}_{1-x}{
m Mn}_x)_2{
m Si}_2$ при 2 К



Рисунок 3.12 — Полевые зависимости намагниченности соединений $Tb(Ni_{1-x}Mn_x)_2Ge_2$ при 2 K, измеренные при увеличении и уменьшении магнитного

поля

ровании марганцем. Эта ситуация весьма парадоксальная: замещаются немагнитные атомы никеля на магнитные атомы марганца, но магнитный порядок не усиливается, а разрушается. Дальнейшее повышение концентрации марганца сопровождается возникновением магнитного упорядочения моментов атомов марганца.

Расчет нейтронограмм позволяет нам сделать вывод, что соединения с $x \leq 0.1$ имеют амплитудно-модулированную магнитную структуру. В качестве примера на рисунке 3.14 приведены экспериментальная и расчетная нейтронограммы соединения с x = 0.1 при 4.2 К. Магнитная структура этого соединения описывается волновым вектором $\mathbf{k} = (0.5 + \mu, 0.5 - \mu, 0) = (0.585, 0.415, 0.0)$. Магнитные моменты ионов тербия ориентированы вдоль оси *с* и равны 8.1 μ_B и 6.4 μ_B для ионов в узлах (0, 0, 0) и (0.5, 0.5, 0.5), соответственно.

Соединения с x = 0.8 и 1.0 имеют антиферромагнитно упорядоченные вдоль *c*-оси моменты атомов марганца.

Итак, проведены рентгено- и нейтронографические исследования и магнитные измерения соединений $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Si}_2$ и $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Ge}_2$. При x = 0.4 в системе соединений $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Si}_2$ происходит магнитный фазовый переход от ам-



Рисунок 3.13 — Нейтронограммы соединений $Tb(Ni_{1-x}Mn_x)_2Si_2$ при 4.2 К



Рисунок 3.14 — Экспериментальная и расчетная нейтронограммы соединения сx=0.1при 4.2 К

плитудно-модулированной структуры к соизмеримой структуре с $\mathbf{k} = 0$. В системе соединений Tb(Ni_{1-x}Mn_x)₂Ge₂ формируется при x = 0.1 несоизмеримая магнитная структура. Обнаружено весьма необычное поведение магнитного упорядочения. Замещение немагнитного никеля магнитными атомами марганца сопровождается разрушением старого (при x = 0) магнитного порядка и образованием нового порядка.

3.5 Сорбенты для очистки жидкометаллического теплоносителя от кислорода и йода

Методами рентгеновской и нейтронной дифракции и малоуглового рассеяния нейтронов исследованы твердые растворы ZrO₂-PbO с содержанием 10 мол. % оксида свинца. Образцы были синтезированы золь-гель методом в фирме «Термоксид» и отожжены при температурах 150, 300, 400, 500, 700 и 950 °C в течение 6 часов, обозначенные под номерами 1–6.



Рисунок 3.15 — Нейтронограммы твердых растворов ZrO₂-PbO, отожженных при разных температурах

Нейтронограммы образцов №№ 2–6 приведены на рисунке 3.15. Установлено, что образцы № 1 и № 2 являются рентгеноаморфными, а № 3 и № 4 имеют кристаллическую тетрагональную структуру (пр. гр. P4₂/nmc). Рефлексы кристаллической фазы уширены. Отжиг при температуре больше 500 °С приводит к переходу в моноклинную структуру (пр. гр. P2₁/c). Содержание моноклинной фазы составляет 70% и 90% в образцах № 5 и № 6 соответственно. Определены размеры кристаллитов и кристаллографические параметры решетки.

Зависимости сечений малоуглового рассеяний нейтронов $d\Sigma/d\Omega$ исследованных образцов от вектора рассеяния q ($q = 4\pi \sin \theta/\lambda$, θ — угол рассеяния, λ — длина волны нейтрона) приведены на рисунке 3.16. Как видно, их отличительной особенностью является наличие пика на образцах №№ 1–4 в области векторов рассеяния 0,7–1 нм⁻¹. С ростом температуры отжига образцов сечение рассеяния возрастает, а положение максимума на кривой смещается в сторону малых углов.

Зависимости подобного вида неоднократно наблюдались нами ранее, например, в твердых растворах оксидов циркония, олова и титана [56, 57], циркония и кальция [58] и др., синтезированных золь-гель методом. Для их описания мы используем модель случайного распределенного вещества однородной плотности [59, 60]. В этой модели сечение рассеяния единицей объема вещества $d\Sigma/d\Omega$ выражается через парную корреляционную функцию плотность-плотность $\gamma(r)$ (r — пространственная координата), которая связана с сечением рассеяния с помощью обратного преобразования Фурье:

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2 \rho^2 c(1-c)} \int_0^\infty q^2 \frac{d\Sigma}{d\Omega} \frac{\sin qr}{qr} dq.$$
(3.1)

Здесь ρ — контраст, c — объемная доля рассеивающих неоднородностей.

Исходя из полученных экспериментальных сечений рассеяния методом численного интегрирования по формуле (3.1) были вычислены корреляционные функ-



Рисунок 3.16 — Дифрактограммы малоуглового рассеяния нейтронов, твердых растворов ZrO₂-PbO, отожженных при разных температурах



Рисунок 3.17 — Корреляционная функция плотность-плотность $\gamma(r)$

ции $\gamma(r)$ (рисунок 3.17). Частицы твердой фазы в материале расположены не случайным образом, между ними имеется взаимосвязь. Об этом свидетельствует наличие пика на кривых рассеяния и соответствующие им области отрицательных значений корреляционной функции.

Субструктурные характеристики образцов ZrO₂-PbO приведены в таблице 3.1, где l_c — корреляционная длина (эффективный размер частиц), c — объемная доля частиц, S — удельная поверхность, d_b — насыпная плотность, n — параметр Порода.

Номер	Температура	l_c ,	с,	n	S,	$d_b,$
образца	отжига, °С	HM	%		${ m M}^2/{ m \Gamma}$	Γ/CM^3
1	150	1,4	8,1	3,68	234	2,1
2	300	2,3	6,5	4,48	196	2,18
3	400	2,5	$9,\!5$	3,68	170	2,37
4	500	3,3	$14,\!5$	$3,\!9$	150	$2,\!47$
5	700	9,1	22,8	3,24	25	2,54
6	950	19	12,6	3,46	5	2,8

Таблица 3.1 — Субструктурные характеристики образцов ZrO₂-PbO

В данной модели корреляционная длина l_c , рассматриваемая в первом приближении как эффективный размер рассеивающих объектов, записывается выражением:

$$l_c = 2 \int_0^\infty \gamma(r) dr. \tag{3.2}$$

Результаты вычислений корреляционной длины приведены в таблице 3.1.

В экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов удельную поверхность образцов *S* определяют по сечению рассеяния на больших углах из выражения [61]:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{2\pi\rho^2 S}{q^4}.$$
(3.3)

Это выражение справедливо для объектов с гладкими частицами, для которых сечение рассеяния $d\Sigma/d\Omega \sim q^{-4}$, а параметр Порода n = 4. В нашем случае это не выполняется параметр Порода $n \neq 4$ (см. таблицу 1). Удельная поверхность оказывается зависящей от вектора рассеяния, при котором она определяется: $S \equiv S(q)$ и вычисляется по формуле [56]:

$$S(q) = S_0(qR)^{4-n}, (3.4)$$

где S_0 — удельная поверхность без учета шероховатостей поверхностей, R — радиус частиц. Результаты расчета удельной поверхности приведены в таблице 3.1.

3.6 Системы с аномальным типом спаривания электронов

В последние годы 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[±] для Fe-содержащих ВТСП) 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.

Облучение быстрыми нейтронами является наилучшим методом создания однородно распределенных в атомном масштабе немагнитных центров рассеяния электронов в металлах. Этот метод создания однородных в атомном масштабе немагнитных центров рассеяния является тестовым для получения новых фундаментальных научных данных о механизме сверхпроводимости в необычных сверхпроводниках. 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, содержа-

47

цие ферромагнитные или (и) редкоземельные элементы (как, например, Lu₂Fe₃Si₅, особенно в тех случаях, когда существующие теоретические или экспериментальные оценки явно указывают на неэффективность электрон-фононного механизма сверх-проводимости.

На данном этапе работ проведен анализ поведения сверхпроводящих свойств (температуры сверхпроводящего перехода T_c и наклона второго критического поля $-\frac{dH_{c2}}{dT}$ в зависимости от свойств нормального состояния (остаточного электросопротивления ρ_0) при облучении тепловыми нейтронами флюенсом $1 \cdot 10^{19}$ см⁻² поликристаллического образца YNi₂B₂C и последующем высокотемпературном отжиге в интервале температур $T_{\rm ann} = 100 \div 1000^{\circ}$ C. Обнаружено, что облучение YNi₂B₂C приводит к полному подавлению сверхпроводимости, при этом получение pasyпорядоченное состояние является обратимым, т.е. исходные величины $\rho(T)$, T_c и $H_{c2}(T)$ практически полностью восстанавливаются при отжиге до $T_{\rm ann} = 1000^{\circ}$ C.

Для образца в сверхпроводящем состоянии ($T_c = 5.5-14.5$ K) наблюдается квадратичная зависимость $\rho(T) = \rho_0 + a_2 T^2$, при этом коэффициент a_2 , пропорциональный квадрату плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, практически не меняется, $a_2 \approx 1.5 \cdot 10^{-3}$ мкОм·см.

На рисунке 3.18 показана зависимость T_c от ρ_0 , которую можно интерпретировать как подавление двух сверхпроводящих щелей Δ_1 и Δ_2 , причем $\Delta_1 \sim 2\Delta_2$, а скорость деградации Δ_1 в ~ 3 раза больше, чем Δ_2 .



Рисунок 3.18 — Зависимость T_c от ρ_0 для облученного YNi₂B₂C

Кривые $H_{c2}(T)$ имеют очень похожие температурные зависимости, которые отклоняются от теоретической [62]: вблизи T_c наблюдают заметную положительную кривизну H_{c2} , а в области низких температур практически отсутствует предсказываемая моделью отрицательная кривизна. Такую необычную зависимость $H_{c2}(T)$ объясняли в рамках двухзонной модели в предположении двух групп носителей с существенно различающимися скоростями Ферми v_F [63]. Наклон второго критического поля $-\frac{dH_{c2}}{dT} \approx c_1 T_c + c_2 \rho_0$, где коэффициенты c_1 и c_2 зависят только от зонных параметров v_F и $N(E_F)$. Полагая зонные параметры неизменными, что согласуется с наблюдаемыми слабыми изменениями параметра a_2 , получим линейную зависимость $-\frac{1}{T_c} \frac{dH_{c2}}{dT} = c_1 + c_2 \frac{\rho_0}{T_c}$, которая показана прямой линией на вставке рисунка. Качественно линейная зависимость неплохо воспроизводится для облученного YNi₂B₂C при $\rho_0 \leq 60$ мкОм·см, соответствующим точке излома на рисунке 3.18, при $\rho_0 > 60$ мкОм·см экспериментальный наклон в 2–3 раза меньше. Такое поведение связано, возможно, с различными скоростями подавления щелей Δ_1 и Δ_2 при разупорядочении. Отметим, что для системы Lu(Ni_{1-x}Co_x)₂B₂C наблюдают значительное отклонение от линейной зависимости (вставка на рисунке), что явно связано со значительным уменьшением $N(E_F)$ при допировании.

Таким образом, полученные результаты показывают быстрое уменьшение температуры сверхпроводящего перехода T_c в поликристаллическом образце YNi₂B₂C при нейтронном облучении, являющимся эффективным источником немагнитных центров рассеяния. Проведенный анализ поведения коэффициента a_2 в электросопротивлении $\rho(T) = \rho_0 + a_2T^2$ и наклона второго критического поля $-\frac{dH_{c2}}{dT}$ как функции ρ_0 и T_c показывают относительно слабое изменение плотности электронных состояний $N(E_F)$. Так как именно уменьшение $N(E_F)$ может являться причиной уменьшения T_c в системах с обычным сверхпроводящим спариванием s-типа (электрон-фононное взаимодействие), полная деградация сверхпроводимости в YNi₂B₂C при облучении указывает на то, что это соединение относится к необычным сверхпроводникам со знакопеременной сверхпроводящей щелевой функцией.

3.7 Fe-Ni сплавы

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 радиационностойких 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 K, 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. Показано, что при низкотемпературном (77 К) нейтронном облучении в ферритных, аустенитных и аустенитномартенситных 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⁻² наблюдается перекрытие каскадов смещений и при дальнейшем облучении наблюдается рост вакансионных кластеров при квазистационарной их концентрации. Установлено, что интерметаллидные наночастицы выделений второй фазы типа Ni₃Al, Ni₃Ti, Ni₂Cr в аустенитных сплавах

как сформированные отжигом, так и образовавшиеся при облучении, приводят при дальнейшем облучении к уменьшению вакансионного пересыщения в несколько раз.

В ходе выполнения работ данного этапа современными экспериментальными методами получены данные, позволившие выявить особенности и закономерности структурных изменений в сплавах на основе железа и никеля при каскадном и бескаскадном облучениях высокоэнергетичными частицами.

Изучены закономерности радиационно-индуцированного расслоения в Fe-Ni сплавах с различной исходной микроструктурой, полученной путем холодной деформации и предварительных отжигов. Влияние микроструктуры на радиационно-индуцированные структурно-фазовые процессы сказывается при повышенных температурах, выше 400 К. Наиболее сильное влияние оказывает дислокационная микроструктура. Показано, что при отжиге облученных и деформированных Fe-Ni сплавов в интервале 350–500 К происходит расслоение твердого раствора, обусловленное диссоциацией вакансионных кластеров (BK), которая происходит одинаково, независимо от того, образованы эти BK за счет каскадов смещений, за счет миграции вакансий или при предварительной холодной деформации.

Выяснены особенности процессов взаимодействия точечных дефектов радиационного и деформационного происхождения между собой и с примесными атомами, межфазными границами и дислокациями и влияние этих процессов на структурно фазовые превращения.

Показано, что эффективность влияния на процессы расслоения твердого раствора электронного (бескаскадного) облучения в сплавах Fe-Ni и Fe-Ni-P выше чем эффективность нейтронного (каскадного) облучения в 8-80 раз в зависимости от дозы, за счет образования наноструктуры из вакансионных кластеров в каскадах смещений при нейтронном облучении, ограничивающих диффузионную длину мигрирующих радиационных дефектов.

Установлено, что в Fe-Ni сплавах легированных Si, Ti или Al, как в закаленном так и в состаренном состояниях под облучением в результате миграции радиационных дефектов образуются интерметаллидные нановыделения, которые снижают вакансионное пересыщение.

В инварном сплаве Fe-Ni-Si в закаленном состоянии, как при деформации, так и при электронном облучении выше 240 K, происходит распад твердого раствора с образованием и ростом интерметаллидных выделений типа Ni₃Si и образование вакансионных кластеров. При диссоциации вакансионных кластеров распад твердого раствора продолжается. Термическая диффузия в сплавах Fe-Ni-Si при изохронном отжиге становится заметной выше 600 K и обеспечивает дальнейший распад твердого раствора, а выше 700 К — гомогенизацию с растворением интерметаллидов в соответствии с равновесной фазовой диаграммой.

Обнаружено радиационно-индуцированное старение в сплаве Fe-Ni-Ti при облучении электронами при 270-600 К с образованием нановыделений гамма-штрих фазы. При облучении нейтронами состаренных сплавов Fe-Ni-Ti протекают 2 процесса: создание радиационных дефектов и выделение гамма штрих фазы Ni₃Ti. На начальном этапе облучения увеличивается как концентрация, так и размер выделений, и, соответственно, возрастают микронапряжения в матрице Fe-Ni-Ti, а при дальнейшем облучении вследствие накопления вакансионных кластеров увеличиваются параметр решетки и микронапряжения. Методом позитронной аннигиляционной спектроскопии показано, что вакансии в сплаве Fe-Ni-Ti подвижны уже при комнатной температуре и образуют трехмерные вакансионные кластеры. В закаленном сплаве при облучении вакансии взаимодействуют с атомами титана, что приводит к усилению накопления вакансионных дефектов в процессе облучения и пластической деформации. В процессе отжига деформированного сплава, благодаря взаимодействию атомов титана с вакансиями, происходит образование интерметаллидных выделений Ni₃Ti на дислокациях. Эти выделения снижают эффективность взаимодействия дислокаций с межузельными атомами. В результате этого, в сплаве усиливается взаимная рекомбинация точечных дефектов и значительно снижается их накопление при облучении по сравнению со сплавом Fe-Ni.

Методами сканирующей туннельной микроскопии и нейтронографии, изучены радиационно-индуцированные структурно-фазовые превращения в сплаве Fe-Ni-Ti при термообработках и облучении быстрыми нейтронами и электронами. Старение сплава при температуре 650 °C в течение 30 минут сопровождается образованием наночастиц интерметаллидов фазы Ni₃Ti размером 12–15 нм и плотностью около $5 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Облучение электронами в интервале 300–600 К как закаленных, так и состаренных сплавов Fe-Ni-Ti приводит к образованию более мелких интерметаллидных выделений Ni₃Ti, размером от 2 до 5 нм, с концентрацией на уровне $2 \cdot 10^{17}$ см⁻³, несмотря на наличие более крупных частиц выделений. При малых флюенсах нейтронного облучения до 10^{18} см⁻² превалирует образование интерметаллидных частиц — выделений типа Ni₃Ti, а при флюенсах облучения до $5 \cdot 10^{19}$ см⁻² и происходят два конкурирующих процесса, равновесие между которыми зависит от температуры и флюенса облучения: дисперсные частицы Ni₃Ti, растворяются в каскадах смещения, и выделяются вновь в виде более мелких частиц.

3.8 Итоговые результаты НИР

Результаты комплексного изучения магнетиков, сверхпроводников, полупроводников и функциональных материалов в исходном и облученном быстрыми нейтронами состояниях: а) Синтезированы поликристаллические образцы соединений типа R_5Pd_2 (R = Tb, Ho) для нейтронографического исследования магнитных, решеточных и тепловых свойствах соединений с гигантским магнитокалорическим эффектом. Предложена модель ферромагнетика La(Fe_xSi_{1-x})_{13}, которая удовлетворительно описывает свойства этого соединения, обладающего рекордным значениям величины магнитокалорического эффекта и линейной магнитострикции, и которая может быть использована для прогноза изменения их свойств при внешних воздействиях разного рода. Впервые рассчитана температурная зависимость характеристик барокалорического эффекта для соединений La($Fe_{0.88}Si_{0.12}$)_ $_{13}H_y$ с содержанием водорода y от 0 до 1,3. Впервые получены комплексные экспериментальные данные магнитной восприимчивости в постоянных и переменных магнитных полях, упругого рассеяния нейтронов, изотерм намагниченности в полях до 90 кЭ, которые позволили сделать вывод о реализации в соединениях Tb_5Pd_2 и Ho_5Pd_2 сложных неэргодичных магнитных состояний типа кластерного стекла.

б) 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. Показано, что структурные аналоги RbAlO₂, моногаллат (RbGaO₂) и моноферрит (RbFeO₂) рубидия, претерпевают фазовые переходы соответственно при 450 °C и 535 °C. В обоих случаях изоструктурные низкотемпературные орторомбические фазы переходят в высокотемпературные кубические, при этом параметры и объем ячеек монотонно увеличиваются с ростом температуры. В ряду твердых растворов $Rb_{2-2x}Al_{2-x}V_xO_4$ ($x = 0 \div 0.20$) переход из орторомбической фазы в кубическую при комнатной температуре наблюдается уже при введении 5% ванадия в подрешетку алюминия. Показано, что в ряду RbAlO₂ – RbGaO₂ – RbFeO₂ параметры элементарных ячеек закономерно увеличиваются в результате роста ионного радиуса трехзарядного катиона. Обнаружен структурный фазовый переход в кубическую структуру при повышении температуры для RbGaO₂ и RbFeO₂ соответственно при 535 °C и 430 °С. Обнаружено значительное, на несколько порядков, увеличение величины катионной проводимости этих материалов при повышении температуры.

в) Получены поликристаллические порошки LiNiPO₄ 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. Установлено, что в соединении LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO₄ допирование кобальтом подавляет переход из несоизмеримой фазы с волновым вектором $\mathbf{k} = 2\pi/b(0, \tau, 0)$ в соизмеримую фазу с вектором $\mathbf{k} = 0$ при понижении температуры. Показано, что при частичном замещении никеля атомами кобальта в LiNiPO₄ кристаллическая структура сохраняется, однако температура перехода в магнитоупорядоченное состояние понижается, также понижается и температура перехода соизмеримая — несоизмеримая фазы. Установлено, что существование модулированной структуры благоприятствует формированию торроидальных доменов в LiNiPO₄.

г) Для нейтронных изучений 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. Показано, что магнитная структура $TbNi_2Si_2$ описывается вектором распространения $k_1 = (0.5, 0.5, 0)$, магнитный порядок в соединениях $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Si}_2 \text{ c} \ 0 < x < 0.4$ описывается вектором $\boldsymbol{k}_2 = (0.5 - \mu, 0.5 + \nu, 0)$ и магнитное упорядочение в составах с x равным и больших 0.4 описывается вектором $k_3 = 0$. Из расчета базисных функций следует, что базисные функции для спинов тербия и марганца являются одномерными и соответствуют амплитудно-модулированной структуре либо в базисной плоскости (1, 1, 0) и (1, -1, 0) либо вдоль оси c. В частности, для состава с x = 0.1 установлено, что искомая магнитная структура есть поперечная спиновая волна с $\boldsymbol{k} = (0.409, 0.579, 0)$ при 4.2 К. Магнитные моменты ионов тербия и атомов марганца ориентированы вдоль оси с. Показано, что в системе соединений $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Si}_2$ при x = 0.4 происходит магнитный фазовый переход от амплитудно-модулированной структуры к соизмеримой структуре с волновым вектором k = 0. Обнаружено, что в системе соединений $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Ge}_2$ при x = 0.1 формируется несоизмеримая магнитная структура.

д) Для нейтронографического исследования структурных свойств были приготовлены три образца сорбентов ZrO_2 - Al_2O_3 , отожженных при температурах 450, 600 и 950 °C. Установлено, что образцы твердого раствора оксидов циркония и свинца, отожженные при температурах 150, 300 и 350 °C, являются рентгеноаморфными. Показано, что процессы кристаллизации твердого раствора начинаются при 400 °C. Образуется тетрагональная кристаллическая структура (пр. гр. $\text{P4}_2/\text{nmc}$). Определены параметры атомной структуры и размеры блоков когерентного рассеяния. Установлено структурное состояние сорбента ZrO_2 -PbO (10 мол. % PbO), определены параметры кристаллической решетки и коэффициенты заполнения позиций в зависимости от температуры отжига образцов.

е) 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 . Установлено, что после облучения YNi_2B_2C быстрыми нейтронами поведение температуры сверхпроводящего перехода явно не согласуется с распространенным представлением о чисто электронфононном механизме сверхпроводимости в соединениях этого типа, предполагающим

аномальный тип сверхпроводящего спаривания. Показано также, что облучение быстрыми нейтронами поликристаллических образцов LaPt₄Ge₁₂ приводит к быстрому подавлению сверхпроводимости. Установлено, что полная деградация сверхпроводимости в YNi₂B₂C при облучении указывает на то, что это соединение относится к необычным сверхпроводникам со знакопеременной сверхпроводящей щелевой функцией.

ж) Получены монокристаллы никеля для нейтронографических изучений процессов образования наноразмерных выделений интерметаллидов в Fe-Ni сплавах. Выявлены изменения структурно-фазовых состояний и физико-механических свойств чистого никеля и никеля, легированного бором и углеродом, в условиях радиационного (нейтроны и электроны) и деформационного воздействия. В качестве методов исследования использовали электронную микроскопию аннигиляцию позитронов, резистометрию, рентгеноструктурный анализ и измерение механических свойств. Проведен анализ полученных данных и сопоставление их с современными научными представлениями. В результате проведенных комплексных исследований сделаны заключения о влиянии облучения и деформации на структуру и физико-механические свойства никеля и его сплавов внедрения. Показано, что облучение быстрыми нейтронами приводит к незначительным нерегулярным изменениям параметра решётки и микронапряжений в сталях ЭК-181 и ЧС-139. В облучённых образцах присутствуют неоднородности двух характерных размеров 1–1,5 нм и 7–8 нм. Различия в радиационных изменениях параметров решёток и микронапряжений в сталях ЭК-181 и ЧС-139, скорее всего, связаны с различным химическим составом этих сталей. Выявлены особенности и закономерности структурных изменений в сплавах на основе железа и никеля при каскадном и бескаскадном облучениях высокоэнергетическими частицами.

4 Разработка рекомендаций по возможности дальнейшего применения полученных результатов, в том числе в реальном секторе экономики, а также в дальнейших исследованиях и разработках

4.1 Соединения с гигантским магнитокалорическим эффектом

На основе наших расчетов можно прийти к некоторым заключениям по поводу практического применения соединений на основе $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ в качестве функциональных материалов для систем магнитного охлаждения и магнитострикторов. Так, по нашему мнению, одновременное или последовательное приложение магнитного поля и давления (то есть совместное использование магнитокалорического и барокалорического эффектов) позволит увеличить величину тепловых эффектов и расширить область температур, где тепловые эффекты велики. Второе предложение сводится к использованию гидридов $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$ в качестве магнитострикторов. Так как гидрирование этих соединений значительно повышает температуру Кюри и сохраняет магнитный фазовый переход первого рода, то значительные упругие деформации этих образцов при приложении магнитного поля можно получить при комнатных температурах и выше, то есть в области температур, где обычно работают магнитострикционные устройства.

Возросший в последнее время интерес к исследованию материалов, демонстрирующих гигантский магнитокалорический эффект, 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 [64]. 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 [65]. Кроме того, такие вещества должны обладать резкими изменениями намагниченности в области критической температуры, малой величиной термомагнитного гистерезиса в области магнитного перехода и высокими значением параметров магнитокалорического эффекта во всём рабочем интервале температур магнитного рефрижератора. Проведенное в нашей работе исследование магнитных и магнитотепловых свойств Ho₅Pd₂ показало, что данное соединение обладает высоким потенциалом использования в магнитокриогенной технике с рабочим интервалом ниже температуры жидкого азота.

56

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

Полученные данные о кристаллографических особенностях структуры и фазовых переходов в исследованных твёрдых электролитах создают основу для целенаправленного введения в них модифицирующих добавок с целью увеличения ионной проводимости, расширения температурного интервала существования высокопроводящих фаз, повышения химической стабильности в реальных условиях работы в различных электрохимических устройствах. Твёрдые электролиты, оптимальные по своим свойствам из числа исследованных материалов, могут быть использованы:

 для разработки на их основе химических источников тока первичных (одноразовых), так и вторичных (аккумуляторов) для различных областей применения, от кардиостимуляторов до электромобиля;

— термоэлектрических преобразователей;

— диафрагм при электролизе расплавленных солей;

 сенсоров для контроля активности различных компонентов в газовых и жидких средах, например, для определения содержания примесей в расплавленном алюминии при получении последнего электролизом.

4.3 Ферротороидальные мультиферроики системы соединений ${\rm Li}({\rm Co}_x{\rm Ni}_{1-x}){\rm PO}_4$

В отличие от LiNiPO₄ ортофосфат LiCoPO₄ имеет простую (волновой вектор $\mathbf{k} = 0$) антиферромагнитную структуру с магнитными моментами, ориентированными вдоль *b*-оси во всей области магнитного упорядочения. При частичном замещении ионов никеля на ионы кобальта происходит концентрационный магнитный переход от несоизмеримой магнитной фазы к соизмеримой фазе. Совместное изучение этого перехода и концентрационной зависимости магнитоэлектрического коэффициента позволяет сделать вывод о существенной роли несоизмеримого магнитного порядка на формирование магнитоэлекрического состояния. Такое изучение, возможно, позволит также понять процесс формирования торроидальных доменов в LiNiPO₄, которые представляют большой практический интерес для устройств магнитной записи.

4.4 Соединения $Tb(Ni_{1-x}Mn_x)_2Si_2$ и $Tb(Ni_{1-x}Mn_x)_2Ge_2$

Рентгено- и нейтронографические исследования и магнитные измерения соединений $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Si}_2$ и $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Ge}_2$ показали, что при x = 0.4 в системе соединений $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Si}_2$ происходит магнитный фазовый переход от амплитудно-модулированной структуры к соизмеримой структуре с $\mathbf{k} = 0$, а в системе соединений Tb(Ni_{1-x}Mn_x)₂Ge₂ при x = 0.1 формируется несоизмеримая магнитная структура. Обнаружено весьма необычное поведение магнитного упорядочения. Замещение немагнитного никеля магнитными атомами марганца сопровождается разрушением старого (при x = 0) магнитного порядка и образованием нового порядка. 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, которые могут найти применение в системах магнитной записи.

4.5 Сорбенты для очистки жидкометаллического теплоносителя от кислорода и йода

В результате выполненного исследования установлено структурное состояние сорбента ZrO₂-PbO (10 мол. % PbO), определены параметры кристаллической решетки и коэффициенты заполнения позиций в зависимости от температуры отжига образцов. По данным малоуглового рассеяния нейтронов определены размеры рассеивающих частиц, их концентрация, удельная поверхность сорбента. При температурах отжига 400–500 °C удельная поверхность составляет 150–170 м²/г. Можно полагать, что такие образцы можно успешно использовать в качестве сорбентов при очистке металлического теплоносителя атомного реактора от инертных газов. Обращает на себя внимание тот факт, что структурные и субструктурные характеристики образцов, отожженных при 500 °C и 700 °C, отличаются в разы. Представляет интерес провести дополнительный отжиг, например, при 600 °C. Концентрация наночастиц и параметр Порода изменяются от образца к образцу немонотонным образом, что вызывает удивление. Кроме того, величина концентрации неоднородностей могла бы быть больше. На наш взгляд, следует предпринять попытки по ее увеличению. Возможно, следует увеличить время отжига образцов, или ввести какие-то технологические изменения при синтезе сорбента.

4.6 Системы с аномальным типом спаривания электронов

Как показали проведенные исследования, быструю и полную деградацию сверхпроводимости при разупорядочении, характерную для систем с аномальным типом спаривания, при отсутствии существенного изменения зонных параметров, таких как плотность электронных состояний и др., наблюдают не только для Сu- и Fe-содержащих высокотемпературных сверхпроводников и систем с тяжелыми фермионами, но и для многих других 3-х или 4-х компонентных сверхпроводящих соединений. Полученные результаты свидетельствуют о том, что круг соединений с предположительно нефононным механизмом сверхпроводимости значительно шире

58

и, таким образом, необходим поиск новых экзотических сверхпроводников, в том числе с кристаллическими структурами типа Lu₂Fe₃Si₅, LaPt₄Ge₁₂, YNi₂B₂C.

4.7 Fe-Ni сплавы

Наблюдаемое эффективное расслоение твердого раствора инваров по никелю позволяет изменять их функциональные свойства и регулировать коэффициент теплового расширения в широких пределах путем термообработок, холодной пластической деформации и облучения. Сплав содержащий наноразмерные концентрационные неоднородности, стабилен от температуры жидкого гелия, до 500 °C. Деформированием сплавов при комнатной температуре можно достичь снижения коэффициента теплового расширения (КТР) до $0.5 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹. При облучении закаленных сплавов КТР можно изменять от 1 до $14 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹. Деформация сильно снижает эффект влияния облучения на КТР. Деформация и облучение электронами изменяет механические свойства.

Полученные в результате выполнения государственного контракта способы деформационной, радиационной и термической модификации предоставляют новые функциональные возможности в использовании инварных сплавов:

— регулирование КТР в готовых изделиях;

— получение изделий с локально заданным KTP;

 исключение трещинообразования и механических напряжений при согласовании материалов с отличающимися КТР;

— создание монолитных однофазных сенсоров со свойствами биметалла.

Кроме того, данные об эффективности межфазных границ, дислокационной структуры, интерметаллидных выделений и вакансионных кластеров в качестве стоков точечных дефектов, могут послужить научной основой для создания новых радиационно-стойких материалов.

Предлагаемая радиационно-термическая и деформационная модификация инварных сплавов не имеет аналогов.

Области применения: точное приборостроение, машиностроение, нанотехнологии, радиационное материаловедение.

5 Проведение мероприятий, направленных на увеличение количества пользователей УСУ

План мероприятий, направленных на увеличение количества пользователей УСУ, разработанный на первом этапе данного Государственного контракта, включал в себя следующие пункты:

 а) Проведение специальных ознакомительных семинаров для посетителей ИФМ УрО РАН (в том числе, и зарубежных) о работе Нейтронного материаловедческого комплекса.

 б) Организация и проведение специальных докладов о возможностях НМК ИФМ УрО РАН на научных конференциях и совещаниях.

в) Чтение курсов лекций о методике нейтронных исследований на физическом и химическом факультетах Уральского Федерального Университета.

г) Подготовка специальной web-страницы на сайте ИФМ УрО РАН.

Отчет о проведении перечисленных мероприятий приведен в Приложении А.

6 Подготовка публикаций по результатам исследований

Вышли из печати:

a) A. P. Druzhkov, D. A. Perminov, V. L. Arbuzov. The effect of carbon on the evolution of vacancy defects in electron-irradiated nickel studied by positron annihilation// Journal of Nuclear Materials, 2013, V. 434, P. 198-202.

6) N. V. Baranov, E. M. Sherokalova, N. V. Selezneva, A. V. Proshkin, A. F. Gubkin, L. Keller, A. S. Volegov, E. P. Proskurina. Magnetic order, field-induced phase transitions and magnetoresistance in the intercalated compound $Fe_{0.5}TiS_2//$ J. Phys.: Condens. Matter, 2013, V. 25, 066004 (9pp).

в) А. Е. Карькин, Ю. Н. Акшенцев, Б. Н. Гощицкий. Подавление сверхпроводимости в YNi₂B₂C при атомном разупорядочении// Письма в ЖЭТФ, 2013, Т. 97, В. 6, С. 392-397.

r) S. V. Ovsyannikov, Huiyang Gou, N. V. Morozova, I. Tyagur, Yu. Tyagur, V. V. Shchennikov. Raman spectroscopy of ferroelectric $Sn_2P_2S_6$ under high pressure up to 40GPa: Phase transitions and metallization // Journal of Applied Physics, 2013, V. 113, 013511.

Приняты в печать:

а) В. И. Максимов, С. Ф. Дубинин, А. Н. Баранов, В. И. Соколов, П. С. Соколов,
В. Д. Пархоменко. Структурное состояние метастабильных кубических соединений Ni_{1-x}Zn_xO (0.6 ≤ x ≤ 0.99)// ФММ, 2013, Т. 114, №9.

б) В. И. Максимов, С. Ф. Дубинин, Т. П. Суркова, А. В. Королев. Тонкая структура и магнетизм массивных монокристаллических кубических соединений $\operatorname{Zn}_{1-x}\operatorname{Cr}_x\operatorname{Se}(0 \leq x \leq 0.045)//$ ФТТ, 2013, Т. 55, вып. 10, С. 1912-1917.

в) В. И. Максимов, С. Ф. Дубинин, В. И. Соколов. Структурные особенности кубических кристаллов $\operatorname{Zn}_{1-x}\operatorname{Me}_x^{3d}\operatorname{Te}(Me^{3d} = \operatorname{V} \operatorname{u} \operatorname{Ni}) / / \Phi \operatorname{TT}$, принята в печать.

г) Ю. Г. Чукалкин, А. В. Козлов, М. В. Евсеев. Эволюция магнитных свойств аустенитной оболочечной стали ЧС-68 при облучении в реакторе БН-600// ФММ, принята в печать.

д) A. Podlesnyak, G. Ehlers, H. Cao, M. Matsuda, M. Frontzek, O. Zaharko, V. A. Kazantsev, A. F. Gubkin, N. V. Baranov. Temperature-driven phase transformation in Y₃Co: Neutron scattering and first-principles studies// Phys Rev B, accepted.

7 Проведение исследований для организаций-пользователей с использованием УСУ

7.1 Исследование магнитных свойств ЭК-181 и ЧС-139 для ОАО «Институт реакторных материалов» на 1 этапе

Исследованы магнитные свойства кандидатных для использования в атомной энергетике сталей ЭК-181 и ЧС-139 после термообработок различного типа и облучения флюенсом быстрых нейтронов до $5 \cdot 10^{19}$ см⁻². Показано, что термические обработки и реакторное облучение сталей после различных термообработок не приводят к существенному изменению кривых намагничивания и коэрцитивной исследованных материалов.

7.2 Нейтронографическое исследование атомной и магнитной структуры сложного оксида для Института естественных наук Уральского федерального университета на 1 этапе

Проведено нейтронографическое исследование атомной и магнитной структуры сложного оксида $Sr_2Mg_{0.15}Ni_{0.75}MoO_6$. Определены структурные параметры фаз двойного перовскита и величина магнитного момента ионов Ni^{2+} при изменении температуры.

7.3 Нейтронографическое исследование атомной и магнитной структуры допированного ванадием литий-марганцевого фосфата для Института химии твердого тела УрО РАН на 1 этапе

Проведено нейтронографическое исследование атомной и магнитной структуры допированного ванадием литий-марганцевого фосфата до и после облучения. Определены структурные позиции, занимаемые ванадием, и показана роль допирующего элемента в антиферромагнитном обмене. Установлено присутствие в облученном образце существенного количества аморфной фазы. Сделан вывод о том, что структура оливина неустойчива относительно статистического перераспределения катионов при облучении. Обнаружено полное разрушение антиферромагнитной структуры, вызванное уменьшением эффективного обмена при радиационном разупорядочении.

7.4 Нейтронографическое исследование нанокомпозитов для Института неорганической химии СО РАН на 1 этапе

Проведены нейтронографические исследования нанокомпозитов «расширенный графит + кобальт», «расширенный графит + никель», «расширенный графит + Fe₃O₄». В композите, содержащем кобальт, обнаружено образование высокотемпературной (кубической) фазы кобальта при температуре значительно более низкой, чем в случае массивного образца кобальта. Определены параметры элементарной ячейки оксида железа как компонента композитной системы.

7.5 Исследование малоуглового рассеяния тепловых нейтронов на сталях ЭК-164 и ЧС-68 для ОАО «Институт реакторных материалов» на 2 этапе

Исследован эффект малоуглового рассеяния тепловых нейтронов (ЭМУР) на образцах конструкционных реакторных сталей ЭК-164 и ЧС-68 до и после облучения быстрыми нейтронами. В исходном состоянии ЭМУР практически отсутствует, при флюенсе 84 сна эффект увеличивается примерно в 5 и 10 раз относительно 40 сна для сталей ЭК-164 и ЧС-68, соответственно. При 40 сна выделения в образце стали ЭК-164 характеризуются моноразмерными частицами размером около 16 нм с концентрацией порядка 0,5%. При 84 сна обнаружены полидисперсные частицы со степенным распределением по размерам. В образце ЧС-68 при 40 сна выявлены две моды: неоднородности и полидисперсные частицы со степенным распределением по размерам.

7.6 Нейтронографическое исследование сложного оксида со структурой двойного перовскита для Института естественных наук Уральского федерального университета на 2 этапе

Проведено нейтронографическое исследование сложного оксида со структурой двойного перовскита $Sr_2Mg_{0.25}Zn_{0.75}MoO_6$. Определены структурные параметры тетрагональной фазы, изоморфной Sr_2ZnMoO_6 .

7.7 Исследование малоуглового рассеяния нейтронов на нанокомпозитах для Институт неорганической химии СО РАН на 2 этапе

Проведены измерения малоуглового рассеяния нейтронов на нанокомпозитах, образованных мультислоевым графеном и наночастицами 3d-переходных металлов: железо, кобальт, никель. Установлено, что распределение наночастиц 3d-переходных металлов по размерам описывается степенным законом. Поляризация нейтронного пучка изменяется под влиянием внешнего магнитного поля. Это свидетельствует о дальнем магнитном порядке в наночастицах.

7.8 Нейтронографическое исследование образцов ZrO₂, допированных окисью свинца, для ЗАО Производственно-научная фирма «Термоксид» на 2 этапе

Проведены с помощью метода упругого когерентного рассеяния нейтронов измерения образцов ZrO₂, допированных окисью свинца. Определены параметры их кристаллической и пористой структуры. Полученные данные способствуют развитию новых представлений о структурном и надатомном состоянии допированного ZrO₂.

7.9 Сравнительные исследования необычных структурных состояний, возникающих в материалах при нейтронном и ионном облучении для ФГБУН Института электрофизики УрО РАН на 3 этапе

Продолжены работы по облучению образцов чистых металлов (Pt, W) и оболочечных аустенитных сталей ЧС68 и ЭК164 нейтронами на исследовательском реакторе ИВВ-2М с целью наблюдения радиационных повреждений в атомном масштабе. Проведено сравнительное исследование дефектообразования в указанных материалах, облученных нейтронами в реакторе ИВВ-4М и пучками ускоренных ионов на ионном имплантере ИЛМ 1. Методом полевой ионной микроскопии получены ионные полевые изображения дефектной структуры с атомным разрешением, на основе которых уточнены критерии сопоставимости реакторных и имитационных испытаний с целью совершенствования методики экспресс-анализа стойкости к поровому распуханию радиационно-стойких конструкционных материалов.

7.10 Исследование легированных ванадием твердых электролитов для ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН на 3 этапе

Выполнены дополнительные исследования кристаллической структуры легированных ванадием твердых электролитов $\text{Rb}_{2-2x}\text{Al}_{2-x}V_xO_4$ ($x = 0 \div 0.20$). Подтверждён фазовый переход из орторомбической в кубическую структуру, определен предел растворимости и получена дополнительная информация о природе высокой проводимости твердых электролитов.

7.11 Исследования особенностей структурного состояния в металлофосфатах лития для ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН на 3 этапе

Проведены низкотемпературные нейтронографические исследования металлофосфатов лития, легированных ванадием, и подвергнутых восстановительному отжигу. Установлено, что отжиг в восстановительной атмосфере приводит к уменьшению температуры возникновения дальнего антиферромагнитного порядка.

7.12 Нейтронографические исследования наноструктурированных композитов для ФГБУН Института металлургии УрО РАН на 3 этапе

Проведено нейтронографическое исследование наноструктурных композитов Al-TiC, полученных кристаллизацией в условиях низкочастотной акустической обработки расплава. Определён фазовый состав композита и структурные параметры карбида титана. Методом упругого когерентного рассеяния изучены образцы сплава Al-4% Cu, легированные наночастицами карбида титана. На основании полученных измерений установлено количество титана в пересыщенном твёрдом растворе на основе алюминия и изучена кинетика распада твёрдого раствора при старении.

Заключение

Выполненная 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 водо-водяной атомный реактор ИВВ-2М, рег. № 01-34 (Нейтронный материаловедческий комплекс Института физики металлов УрО РАН)", ИВВ-2М (НМК ИФМ)» полностью удовлетворяет требованиям технического задания к выполняемым работам:

— НИР выполнена с использованием уникальной исследовательской установки (стенда) — «Исследовательский водо-водяной атомный реактор ИВВ-2М, рег. № 01-34 (Нейтронный материаловедческий комплекс Института физики металлов УрО РАН), ИВВ-2М (НМК ИФМ)».

— Исследования с использованием УСУ обеспечили получение новых знаний и результатов в области новых перспективных магнитных, сверхпроводящих, полупроводниковых и функциональных материалов, нанотехнологий с использованием методов активного физического радиационного воздействия быстрыми нейтронами и гамма-квантами реактора ИВВ-2М.

 Полученные результаты и разработанные методы ориентированы на широкое применение.

— Результаты выполнения НИР обеспечивают: получение новых данных о фундаментальных физических свойствах новых перспективных магнитных, сверхпроводящих, полупроводниковых и функциональных материалов, о нанотехнологиях с использованием методов активного физического радиационного воздействия быстрыми нейтронами и гамма-квантами реактора ИВВ-2М; получение сведений о влиянии реакторного облучения на структуру и свойства материалов (в том числе конструкционных, для атомной энергетики) с последующей разработкой рекомендаций по созданию новых радиационно-стойких материалов и радиационной модификации свойств сплавов и соединений.

— Осуществлено научно-методическое и приборное обеспечение научно-исследовательских работ, проводимых организациями Российской Федерации.

— Созданы условия для достижения высоких значений загрузки УСУ.

Выполненная НИР полностью удовлетворяет требованиям технического задания к разрабатываемой документации:

— В ходе работы разработаны, согласованы и утверждены установленным порядком следующие документы: Промежуточные и Заключительный отчеты о НИР,

66

оформленные в соответствии с ГОСТ 7.32-2001; Отчет о патентных исследованиях, оформленный в соответствии с ГОСТ Р 15.011-96;

— Отчетные научно-технические документы, разрабатываемые в соответствии с пунктом 5.2.1.2 технического задания, включены в Отчет о НИР в качестве приложений или представлены в составе отчетной документации в качестве отдельных документов.

— Перечень отчетной документации, подлежащей оформлению и сдаче Исполнителем Заказчику на этапах выполнения работ, определен требованиями технического задания и актами Заказчика.

— Отчетная документация представлена Заказчику или уполномоченной им организации на бумажном носителе в двух экземплярах и в электронном виде на оптическом носителе в одном экземпляре.

При выполнении НИР полностью выполнены технические требования технического задания, а именно:

a) Требования к номенклатуре параметров, к точности их определения и точности воспроизведения внешних условий:

Исследования проведены на уникальных образцах, приготовленных с использованием оригинальных технологий (магнитно-импульсное прессование, синтез в условиях сверхвысоких давлений и температур, с применением специальных газовых сред и т.п.) как в виде однофазных порошков, так и совершенных монокристаллов, в широком интервале температур 4.2–1000 К, в магнитных полях до 15 Тл и при давлениях до 20 кбар.

Комплексный структурно-фазовый анализ обычных и радиоактивных образцов проведен с помощью современных экспериментальных методов нейтронографии (включая малоугловое рассеяние), рентгенографии, магнитометрии и остаточного электросопротивления на метрологически аттестованном оборудовании. Обработка дифракционных структурных данных — с помощью современных Программ, в частности, Программы полнопрофильного анализа FullProf.

 б) Требования по стандартизации, унификации, совместимости и взаимозаменяемости:

Используемое в процессе выполнения НИР специализированное оборудование является метрологически аттестованым.

в) Требования по обеспечению безопасности для жизни и здоровья людей и охраны окружающей среды:

В части обеспечения безопасности (токсикологической, радиационной, электро-, пожаро-, взрыво- и др.) для жизни и здоровья людей, сохранности окружающей среды выполнение НИР проведено с учетом требований, предусмотренных нормативными и законодательными актами Российской Федерации как в отношении исследуемого/разрабатываемого объекта, так и в отношении проведения работ.

Имеется Лицензия Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору, дающая право на использование радиоактивных веществ при проведении научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ и их хранение на УСУ — «Исследовательский водо-водяной атомный реактор ИВВ-2М, рег. № 01-34 (Нейтронный материаловедческий комплекс Института физики металлов УрО РАН), ИВВ-2М (НМК ИФМ)».

Имеется Санитарно-эпидемиологическое заключение Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, удостоверяющее, что использование, хранение источников ионизирующего излучения соответствует государственным санитарно-эпидемиологическим правилам и нормативам, Нормам радиационной безопасности НРБ-99 (СП 2.6.1.758-99), Основным санитарным правилам обеспечения радиационной безопасности ОСПОРБ-99 (СП 2.6.1.799-99).

При выполнении НИР выполнены требования технического задания к патентной чистоте и правовой защите результатов интеллектуальной деятельности:

— На этапе 1 выполнения НИР проведены патентные исследования в соответствии ГОСТ Р 15.011-96.

— В связи с тем, что в ходе выполнения НИР патентноспособных результатов получено не было, на остальных этапах НИР при разработке результатов интеллектуальной деятельности (далее — РИД), способных к правовой охране (в соответствии со ст. 1225 ГК РФ), дополнительные патентные исследования в соответствии с ГОСТ Р 15.011-96 не проводились.

— Охранных и иных документов, которые могут препятствовать применению результатов работ в Российской Федерации (и в других странах — по требованию заказчика), не имеется.

— РИД, полученные в ходе выполнения НИР, не подлежат регистрации и охране в соответствии с действующим законодательством Российской Федерации в связи с тем, что представляют собой новые знания, приоритет которых защищается авторским правом на публикации научных статей.

В соответствии с Техническим заданием и Календарным планом на третьем этапе «Проведение дополнительных исследований. Обобщение и оценка результатов исследований» были выполнены следующие работы:

- а) Проведение дополнительных исследований.
- б) Обработка, анализ и оценка полученных результатов.

в) Разработка рекомендаций по возможности дальнейшего применения полученных результатов, в том числе в реальном секторе экономики, а также в дальнейших исследованиях и разработках.

г) Проведение мероприятий, направленных на увеличение количества пользователей УСУ.

д) Подготовка публикаций по результатам исследований.

е) Проведение исследований для организаций-пользователей с использованием УСУ.

Краткие результаты комплексного изучения наномодифицированных магнетиков, сверхпроводников, полупроводников и перспективных конструкционных и функциональных материалов в исходном и облученном быстрыми нейтронами состояниях 3-го этапа:

а) Впервые рассчитана температурная зависимость характеристик барокалорического эффекта для соединений La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃H_y с содержанием водорода y от 0 до 1,3. Впервые получены комплексные экспериментальные данные магнитной восприимчивости в постоянных и переменных магнитных полях, упругого рассеяния нейтронов, изотерм намагниченности в полях до 90 кЭ, которые позволили сделать вывод о реализации в соединениях Tb₅Pd₂ и Ho₅Pd₂ сложных неэргодичных магнитных состояний типа кластерного стекла.

б) Показано, что в ряду $RbAlO_2 - RbGaO_2 - RbFeO_2$ параметры элементарных ячеек закономерно увеличиваются в результате роста ионного радиуса трехзарядного катиона. Обнаружен структурный фазовый переход в кубическую структуру при повышении температуры для $RbGaO_2$ и $RbFeO_2$ соответственно при 535 °C и 430 °C. Установлено, что в ряду твердых растворов $Rb_{2-2x}Al_{2-x}V_xO_4$ ($x = 0 \div 0.20$) переход из орторомбической фазы в кубическую при комнатной температуре наблюдается уже при введении 5% ванадия в подрешетку алюминия. Обнаружено значительное, на несколько порядков, увеличение величины катионной проводимости этих материалов при повышении температуры.

в) Показано, что при частичном замещении никеля атомами кобальта в LiNiPO₄ кристаллическая структура сохраняется, однако температура перехода в магнитоупорядоченное состояние понижается, также понижается и температура перехода соизмеримая — несоизмеримая фазы. Установлено, что существование модулированной структуры благоприятствует формированию торроидальных доменов в LiNiPO₄.

г) Показано, что в системе соединений $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Si}_2$ при x = 0.4 происходит магнитный фазовый переход от амплитудно-модулированной структуры к соизмеримой структуре с $\mathbf{k} = 0$. Обнаружено, что в системе соединений $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Ge}_2$ при x = 0.1 формируется несоизмеримая магнитная структура.

69

д) Установлено структурное состояние сорбента ZrO₂-PbO (10 мол. % PbO), определены параметры кристаллической решетки и коэффициенты заполнения позиций в зависимости от температуры отжига образцов.

e) Установлено, что полная деградация сверхпроводимости в YNi₂B₂C при облучении указывает на то, что это соединение относится к необычным сверхпроводникам со знакопеременной сверхпроводящей щелевой функцией.

ж) Выявлены особенности и закономерности структурных изменений в сплавах на основе железа и никеля при каскадном и бескаскадном облучениях высокоэнергетическими частицами.

Список использованных источников

 Kotliar G., Sompolinsky H. Phase Transition in a Dzyaloshinsky-Moriya Spin-Glass // Phys. Rev. Lett. - 1984. - Vol. 53. - P. 1751.

2. de Almeida J. R. L., Thouless D. J. Stability of the Sherrington-Kirkpatrick solution of a spin glass model // J. Phys. A. - 1978. - Vol. 11. - P. 983.

3. Samanta T., Das I., Banerjee S. Magnetocaloric effect in Ho_5Pd_2 : Evidence of large cooling power // Appl. Phys. Lett. - 1935. - Vol. 91. - P. 082511.

4. Mydosh J. A. Spin Glasses: An Experimental Introduction. — London : Taylor and Francis, 1993.

5. Spin-glass behavior in Ni-doped La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄ / A. Malinowski, V. L. Bezusyy, R. Minikayev et al. // Phys. Rev. B. - 2011. - Vol. 84. - P. 024409.

6. Ce₂CuGe₃: A nonmagnetic atom-disorder spin glass / C. Tien, C. H. Feng, C. S. Wur, J. J. Lu // Phys. Rev. B. - 2000. - Vol. 61. - P. 12151.

7. Edwards S. F., Anderson P. W. Theory of spin glasses // J. Phys. F: Met. Phys. -1935.- Vol. 5.- P. 965.

8. Hohenberg P. C., Halperin B. I. Theory of dynamic critical phenomena // Rev. Mod. Phys. - 1977. - Vol. 49. - P. 435.

9. Tholence J. L. On the frequency dependence of the transition temperature in spin glasses // Solid State Commun. -1980. - Vol. 35. - P. 113.

10. Cluster-glass percolative scenario in $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ studied by very low-temperature ac susceptibility and dc magnetization / N. Marcano, J. C. Gomez Sal, J. I. Espeso et al. // Phys. Rev. B. -2007. - Vol. 76. - P. 224419.

11. Enhanced survival of short-range magnetic correlations and frustrated interactions in R_3T intermetallics / N. V. Baranov, A. V. Proshkin, A. F. Gubkin et al. // J. Magn. Magn. Mater. - 2012. - Vol. 324. - P. 1907.

12. Ramirez A. P. Strongly Geometrically Frustrated Magnets // Annu. Rev. Mater. Sci. - 1994. - Vol. 24. - P. 453.

13. Spectroscopic studies of molecular-beam epitaxially grown Cr^{2+} -doped ZnSe thin films / A. Gallian, V. V. Fedorov, J. Kernal et al. // Appl. Phys. Lett. -2005. – Vol. 86. – P. 091105.

14. Максимов В. И., Дубинин С. Ф., Пархоменко В. Д. Нейтронографические исследования нанонеоднородностей кристаллической структуры сфалерита, индуцированных магнитоактивными 3d-ионами в твёрдых растворах A^{II}B^{VI} // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2013. — № 2. — С. 1–9.

15. Неоднородные искажения решётки в кристалле $\operatorname{Zn}_{1-x}\operatorname{Cr}_{x}\operatorname{Se}$ / С. Ф. Дубинин, В. И. Соколов, С. Г. Теплоухов и др. // ФТТ. — 2006. — Т. 48. — С. 2151. 16. Тонкая структура и магнетизм массивных монокристаллических кубических соединений $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0.045$) / В. И. Максимов, С. Ф. Дубинин, Т. П. Суркова, А. В. Королёв // ФТТ. — 2013. — В печати.

17. Структурное и магнитное состояние низколегированного кристалла $Zn_{1-x}V_xTe$ / С. Ф. Дубинин, В. И. Соколов, В. И. Максимов и др. // ФТТ. — 2010. — Т. 52. — С. 1486.

18. Dietl T. A ten year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides // Nature Materials. -2010. - Vol. 9. - P. 965.

19. Voronin V. I., Shekhtman G. Sh., Blatov V. A. The natural tiling approach to cation conductivity in KAlO₂ polymorphs // Acta Crystallographica Section B: Structural science. -2012. - Vol. 68. - P. 356.

20. URL: http://www.imp.uran.ru/UserFiles/File/fcp/14.518.11.7020_ otchet_1.pdf.

21. URL: http://www.topos.samsu.ru.

22. Cheong S.-W., Mostovoy M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity // Nature Mater. — 2007. — Vol. 6. — P. 14.

23. Eerenstein W., Mathur N. D., Scott J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials // Nature. London. - 2006. - Vol. 442. - P. 759.

24. Kocinski J. Commensurate and incommensurate phase transitions // Phase transition and critical phenomena. — Elsevier Science, 1990. — 422 p.

25. Bak P. Commensurate phases, incommensurate phases and the devil's staircase // Rep. Prog. Phys. - 1982. - Vol. 45. - P. 587.

26. Incommensurate Magnetic Phase in EuAs₃ with Zone-Boundary Lock-in / T. Chattopadhyay, P. J. Brown, P. Thalmeier, H. G. v. Schnering // Phys. Rev. Lett. - 1986. - Vol. 57. - P. 372.

27. Soliton Lattice in Pure and Diluted CuGeO₃ / V. Kiryukhin, B. Keimer, J. P. Hill, A. Vigliante // Phys. Rev. Lett. - 1935. - Vol. 76. - P. 4608.

28. Field-Induced Commensurate-Incommensurate Phase Transition in a Dzyaloshinskii-Moriya Spiral Antiferromagnet / A. Zheludev, S. Maslov, G. Shirane et al. // Phys. Rev. Lett. — 1997. — Vol. 78. — P. 4857.

29. Formation of a magnetic soliton lattice in copper metaborate / B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii et al. // Phys. Rev. Lett. - 2001. - Vol. 86. - P. 1885.

30. Mercier M. : Ph.D. thesis / M. Mercier ; Université de Grenoble. — 1969.

31. Rivera J.-P., Schmid H. Search for the piezomagnetoelectric effect in $LiCoPO_4$ // Ferroelectrics. - 1994. - Vol. 161. - P. 91.

32. Observation of ferrotoroidic domains / B. B. van Aken, A. P. Rivera,
H. Schmid, M. Fiebig // Nature, London. - 2007. - Vol. 449. - P. 702.

33. Anomalous spin waves and the commensurate-incommensurate magnetic phase transition in LiNiPO₄ / T. Jensen, N. Christensen, M. Kenzelmann et al. //
Phys. Rev. B. - 2009. - Vol. 79. - P. 092412.

34. Abrahams I., Easson K. S. Structure of lithium nickel phosphate // Acta Crystallogr. - 1993. - Vol. C49. - P. 925.

35. Weakly (x = 0) and randomly (x = 0.033) coupled Ising antiferromagnetic planes in $(\text{Li}_{1-3x}\text{Fe}_x)\text{NiPO}_4$ compounds / D. Vaknin, J. L. Zarestky, J. E. Ostenson et al. // Phys. Rev. B. - 1999. - Vol. 60. - P. 1100.

36. Weakly coupled antiferromagnetic planes in single-crystal LiCoPO₄ / D. Vaknin, J. L. Zarestky, L. L. Miller et al. // Phys. Rev. B. -2002. - Vol. 65. - P. 224414.

37. Commensurate-incommensurate magnetic phase transition in magnetoelectris single crystal LiNiPO₄ / D. Vaknin, J. L. Zarestky, J.-P. Rivera, H. Schmidt // Phys. Rev. Lett. -2004. - Vol. 92. - P. 207201.

38. Anomalous spin waves and the commensurate-incommensurate magnetic phase transition in LiNiPO₄ / T. B. S. Jensen, N. B. Christensen, M. Kenzelmann et al. // Phys. Rev. -2009. - Vol. 79. - P. 092413.

39. Metamagnetism in TbNi₂Si₂ Single Crystal / T. Shigeoka, H. Fujii, M. Nishi et al. // J. Phys. Soc. Japan. - 1992. - Vol. 61. - P. 4559.

40. Thermal expansion and magnetostriction of the Ising antiferromagnet $TbNi_2Ge_2$ / G. M. Schmiedeshoff, S. M. Hollen, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield // AIP Conf. Proc. -2006. - Vol. 850. - P. 1297.

41. Neutron diffraction and x-ray resonant exchange-scattering studies of the zero-field magnetic structures of TbNi_2Ge_2 / Zahirul Islam, C. Detlefs, A. I. Goldman et al. // Phys. Rev. B. - 1997. - Vol. 55. - P. 12363.

42. Neutron diffraction studies of the ordering in the rare earth compounds TbNi₂Si₂, HoCo₂Si₂ and TbCo₂Si₂ / V. N. Nguyen, F. Tchéou, J. M. Rossat Mignod, R. Ballestracci // Sol. State Commun. - 1983. - Vol. 45. - P. 209.

43. Magnetic properties of TbMn_2Si_2 , determined by susceptibility measurements and neutron diffraction study / R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, B. Malaman // J. All. Comp. - 1994. - Vol. 210. - P. 273.

44. Magnetic transition in TbMn_2Si_2 / M. Kolenda, J. Leciejewicz, A. Szutula et al. // Phys. Rev. - 1996. - Vol. 241. - P. L1.

45. Magnetic phase transition in $(Tb,Y)Mn_2M_2$ (M = Ge and Si) systems / I. S. Dubenko, I. Yu. Gaidukova, S. A. Granovsky et al. // J. Appl. Phys. -2003. - Vol. 93. - P. 8195.

46. Pressure effects of the magnetic structures of TbNi₂Si₂ in external fields / S. Kawano, A. Moriai, A. Ohtomo et al. // Phys. B: Phys. Cond. Matter. - 1998. - Vol. 241. - P. 657.

47. Commensurate and incommensurate magnetic phases in tetragonal PrNi₂Si₂ and TbNi₂Si₂ / J. A. Blanco, D. Gignoux, J. C. Gomez Sal, D. Schmitt // J Magn.

Magn. Mater. -1992. - Vol. 104-107. - P. 1273.

48. Long-time variation of magnetic structure in rare-earth intermetallic compounds / K. Motoya, T. Moyoshi, T. Taketo, T. Shigeoka // J. Phys.: Conference Series. -2011. - Vol. 273. - P. 12124.

49. Noakes D. R., Shenoy G. K. The effect of a crystalline electric field on the magnetic transition temperatures of rare earth rhodium borides // Phys. Lett. A. - 1982. - Vol. 91. - P. 237.

50. Leciejewicz J., Szutula A. Magnetic phase transition in TbMn_2Ge_2 // Sol. State Commun. - 1935. - Vol. 49. - P. 361.

51. Magnetic characteristics of TbMn_2Si_2 / T. Shigeoka, N. Iwata, H. Fujii, T. Okamoto // J. Magn. Magn. Mat. - 1986. - Vol. 54-57. - P. 1343.

52. Magnetic structures in the ternary RM_2X_2 compounds (R = Gd to Tm; M = Fe, Co, Ni, or Cu; X = Si or Ge / H. Pinto, M. Melamud, M. Kuznietz, H. Shaked // Phys. Rev. B. - 1985. - Vol. 31. - P. 735.

53. Bouree-Vigneron F. Magnetic structures: neutron diffraction studies // Phys. Scripta. — 1993. — Vol. 44. — P. 128.

54. Gignoux D., Schmitt D. Magnetism of compounds of rare earths with nonmagnetic metals / Ed. by K. H. J. Buschow. — Amsterdam. The Netherlands : Elsevier Science Publishers B. V., 1997. — Vol. 10 of Handbook of magnetic materials. — P. 369.

55. Elliot R. J. Phenomenological discussion of magnetic ordering in the heavy rare earth metals // Phys. Rev. -1961. - Vol. 124. - P. 731.

56. Малоугловое рассеяние нейтронов на ксерогеле твердого раствора оксидов титана, олова и циркония / Э. З. Валиев, С. Г. Богданов, Ю. А. Дорофеев и др. // ЖЭТФ. — 1991. — Т. 100. — С. 1000.

57. Корреляционные функции и статистические свойства ксерогеля $(Sn,Ti,Zr)O_2$ / Э. З. Валиев, С. Г. Богданов, А. Н. Пирогов и др. // ЖЭТФ. – 1993. – Т. 103. – С. 204.

58. Атомная и субатомная структуры твердых растворов оксидов циркония и кальция / С. Г. Богданов, Ю. А. Дорофеев, А. Н. Пирогов и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2011. — № 6. — С. 76.

59. Guinier A., Fournet G. Small-Angle Scattering of X-Rays. — New-York, London : Willey, 1955.

60. Debye P., Anderson H. R., Brumberger H. Scattering by an inhomogeneous solid. II. The correlation function and its application // J. Appl. Phys. - 1957. - Vol. 28. - P. 679.

61. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. — М. : Наука, 1986.

62. Helfand E., Werthamer N.R. Temperature and purity dependence of superconducting critical field, H_{c2} . II // Phys. Rev. - 1966. - Vol. 147. - P. 288.

63. Upper critical field peculiarities of superconducting YNi_2B_2C / S . V. Shulga, S.-L. Drechsler, G. Fuchs et al. // Phys. Rev. Lett. - 1988. - Vol. 80. - P. 1730.

64. Tishin A. M., Spichkin Y. I. The magnetocaloric effect and its applications. — Philadelphia : Institute of Physics Publishing, Bristol, 2003. - 475 p.

65. Pecharsky V. K., Gschneidner K. A. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration // J. Magn. Magn. Mat. - 1999. - Vol. 200. - P. 44.

Приложение А Отчет о проведении мероприятий, направленных на увеличение количества пользователей УСУ



Отчет о проведении мероприятий, направленных на увеличение количества пользователей УСУ

В соответствии планом мероприятий:

а) Проведен совместный семинар с участием ученых Института физики металлов УрО РАН, Уральского Федерального Университета имени Первого Президента России Б.Н.Ельцина и известного итальянского специалиста в области промышленных приложений нейтронографических методов М.Роганте, директора Rogante Engineering Office, Civitanova Marche, Италия. На Семинаре сделаны сообщения:

- М.Роганте: "О современном состоянии прикладных нейтронографических исследований в Италии";
- В.И.Бобровский: "О применении рассеяния нейтронов в фундаментальных исследованиях в ИФМ".

б) С целью информирования научной общественности о достижениях и возможностях
НМК ИФМ УрО РАН сделаны доклады на научных конференциях:

- В.И. Бобровский. Нейтронные исследования на реакторе ИВВ-2М// Тезисы XXII Международного совещания и Международной молодежной конференции Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния» (РНИКС-2012), Гатчина, ФГБУ ПИЯФ, 2012 г., с.82.
- В.И. Максимов, В.Д. Пархоменко. Нейтронографические установки реактора ИВВ-2М (г. Заречный). Тезисы XIII Всероссийской молодежной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-XIII), Екатеринбург, 2012 г., с.21.

76

в) Один из ведущих специалистов НМК ИФМ УрО РАН А.Н.Пирогов зачислен по совместительству в качестве профессора в штат Уральского Федерального Университета имени Первого Президента России Б.Н.Ельцина для чтения курса лекций "Магнитная нейтронография".

г) Разработана и размещена на сайте Института физики металлов УрО РАН специальная web-страница, посвященная деятельности УСУ НМК ИФМ.

Адрес страницы: http://www.imp.uran.ru/ru/USU/.

Руководитель НИР, главный научный сотрудник, чл.-корр. РАН

Reen

Б.Н.Гощицкий