

Учреждение Российской академии наук  
Ордена Трудового Красного Знамени  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ  
Уральского отделения РАН  
(ИФМ УрО РАН)

УДК 539.125.5  
Г.р. № 01201168399  
Инв. № 2319/1



УТВЕРЖДАЮ:  
Директор Института,  
академик РАН

В.В.Устинов

21 сентября 2011 г.

**ОТЧЕТ**  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

МЕХАНИЗМЫ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ РАДИАЦИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ НЕЙТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ И РАДИАЦИОННОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ МАГНЕТИКОВ, СВЕРХПРОВОДНИКОВ, ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ИСХОДНОМ И ОБЛУЧЕННОМ БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ СОСТОЯНИЯХ НА УСУ «ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ВОДО-ВОДЯНОЙ АТОМНЫЙ РЕАКТОР ИВВ-2М, РЕГ.№ 01-34 (НЕЙТРОННЫЙ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ИНСТИТУТА ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ УРО РАН)», ИВВ-2М (НМК ИФМ)

по теме:

АДАПТАЦИЯ ИМЕЮЩИХСЯ МЕТОДОВ И МЕТОДИК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В РАМКАХ НИР, СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ

(промежуточный)

*Этап первый*

Шифр 2011-1.8-518-003-045

Государственный контракт от «12» мая 2011 г. № 16.518.11.7032

Научный руководитель,  
чл.-корр. РАН

Б.Н.Гощицкий

Подпись, дата

Екатеринбург 2011

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы  
член-корр. РАН

 20.09.11  
-----  
подпись, дата

Б.Н. Гощицкий  
(Введение, заключение,  
1, 2, Приложение Б)

Основные  
исполнители темы:  
Зав. отделом работ на  
атомном реакторе  
ИФМ УрО РАН,  
д.ф.-м.н., профессор

 20.09.11  
-----  
подпись, дата

Ю.Н. Скрябин  
(1, 2, Приложения А,  
Б)

ст. научн. сотр.,

 20.09.11  
-----  
подпись, дата

И.Ф. Бергер  
(1.7, Приложение Б)

ст. научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

 20.09.11  
-----  
подпись, дата

В.И. Бобровский  
(1.7, Приложение Б)

ст. научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

 20.09.11  
-----  
подпись, дата

С.Г. Богданов  
(1.4, Приложение Б)

вед. научн. сотр.,  
д.ф.-м.н.

 20.09.2011  
-----  
подпись, дата

Э.З. Валиев  
(1.2, Приложение Б)

ст. научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

 20.09.11  
-----  
подпись, дата

В.И. Воронин  
(1.7, Приложение Б)

ст. научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

 20.09.11  
-----  
подпись, дата

А.П. Вохмянин  
(1.5)

ст. научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

 20.09.2011  
-----  
подпись, дата

А.Ф. Губкин  
(1.5, Приложение Б)

Ст. научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

 20.09.2011  
-----  
подпись, дата

А.П. Дружков  
(1.1)

вед. научн. сотр.,  
д.ф.-м.н.

 20.09.11  
-----  
подпись, дата

С.Ф. Дубинин  
(1.3, 1.7, Приложение  
Б)

ст. научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

 20.09.2011  
-----  
подпись, дата

В.А. Казанцев  
(1.1, 1.7)

вед. научн. сотр.,  
д.ф.-м.н.

20.09.2011

А.Е. Карькин  
(1.6, Приложение Б)

подпись, дата

научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

20.09.11

В.И. Максимов  
(1.3, Приложение Б)

подпись, дата

ст. научн. сотр.  
к.ф.-м.н.

20.09.11

Ю.Н. Михайлов  
(1.1)

подпись, дата

Инженер

20.09.11

Н.В. Морозова  
(1.1)

подпись, дата

рук. группы,  
к.ф.-м.н.

20.09.11

В.Д. Пархоменко  
(1.3, 1.7)

подпись, дата

ст. научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

20.09.11

А.Н. Пирогов  
(1.4, 1.5, Приложение Б)

подпись, дата

Зав. лаб.,  
д.т.н.

20.09.11

В.В. Сагарадзе  
(1.1, 1.7)

подпись, дата

аспирант

20.09.11

А.Ф. Садыков  
(1.1)

подпись, дата

ст. научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

20.09.11

А.Е. Теплых  
(1.4, Приложение Б)

подпись, дата

Вед. научн. сотр.,  
д.ф.-м.н.

20.09.2011

А.Н. Титов  
(1.1)

подпись, дата

вед. научн. сотр.,  
д.ф.-м.н.

20.09.2011

Ю.Г. Чукалкин  
(1.2, Приложение Б)

подпись, дата

научн. сотр.,  
к.ф.-м.н.

20.09.2011

Е.А. Шерстобитова  
(1.5, Приложение Б)

подпись, дата

ст. научн. сотр.  
к.ф.-м.н.

20.09.11

В.В. Щенников  
(1.1)

подпись, дата

Нормоконтролер

20.09.2011/2

Н.А. Гоглева

подпись, дата

## РЕФЕРАТ

Отчет 126 с., 24 илл., 2 прил., 272 библиографические ссылки.

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

В качестве объектов исследования выбраны многокомпонентные сплавы и соединения редкоземельных и переходных металлов; наноструктуры и твердые электролиты; конструкционные материалы и системы с сильными электронными корреляциями после радиационного, термического и барического воздействий. Исследования в широком интервале температур 4.2К – 1000К, в магнитных полях до 15 Тл и при давлениях до 20 Кбар проводятся на уникальных образцах, приготовленных с использованием оригинальных технологий как в виде однофазных порошков, так и совершенных монокристаллов.

Цель работы:

- 1 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.
- 2 Обеспечение научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ, проводимых организациями Российской Федерации, с предоставлением им возможности использования специализированных нейтронных методов научных исследований, разработанных для уникальной установки - «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.

Конкретные цели выполнения НИР:

- получение значимых научных результатов об эволюции физико-химических и функциональных свойств перспективных электродных материалов на основе металлофосфатов лития, стимулированной легированием и структурным разупорядочением, с целью создания более дешевых новых и улучшения характеристик известных электродных материалов для химических источников тока;
- получение новых научных данных о магнитных особенностях полупроводниковых соединений типа  $A^2B^6$ , легированных 3d-ионами ( $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ,  $Zn_{1-x}Ni_xO$ ,  $Zn_{1-x}Co_xS$ ), с

целью изучения возможности создания на их основе электронных приборов со спиновой поляризацией тока;

- получение новых научных результатов о структурном состоянии и магнитных свойствах радиационно-аморфизованных сплавов  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , позволяющих улучшить характеристики постоянных магнитов на их основе;
- получение новых научных результатов об особенностях магнитных фазовых переходов вблизи мультикритической точки в системе соединений  $\text{Tb}_x\text{Er}_{1-x}\text{Ni}_5$  с целью изучения потенциальной возможности их использования в устройствах для магнитной записи;
- получение новых результатов о магнитном состоянии и магнитотепловых свойствах в системе редкоземельных интерметаллидов  $\text{R}_5\text{Pd}_2$  с высокой степенью фрустрации в магнитной подсистеме, позволяющих перейти к созданию новых устройств для магнитокриогенной техники;
- получение новых фундаментальных научных данных о слоистых сверхпроводниках нового поколения – пниктидах и халькогенидах переходных металлов на основе железа  $(\text{Me})\text{Fe}(\text{Ni},\text{Co})\text{AsF}_x\text{O}_{1-x}$  ( $\text{Me}=\text{La},\text{Ce},\text{Nd},\text{Pr},\text{Sm},\text{Tb}$ ),  $(\text{Me})\text{Fe}_1\text{As}_1$  ( $\text{Me}=\text{Li},\text{Na},\text{Tm}$ ),  $(\text{Me})\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $\text{Me}=\text{Ba},\text{K},\text{Ca},\text{Eu}$ ),  $\text{FeSe}(\text{Te})$ , сверхпроводниках с низкой концентрацией носителей заряда ( $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ , алмазе, легированном бором,  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  при  $x=0.14$ ), высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) на основе меди и недавно открытых сверхпроводниках  $(\text{Me})_x\text{Fe}_{2-\delta}\text{Se}_2$  ( $T_c \sim 30\text{K}$ ,  $\text{Me}=\text{K},\text{Rb},\text{Cs},\text{Tl}$ ) с целью выяснения возможности создания новых сверхпроводящих материалов с улучшенными функциональными свойствами;
- получение новых научных данных о радиационных эффектах в ферритных и мартенситных (в том числе дисперсно-упрочненных оксидами) сталях, что позволит сделать окончательный вывод об их применении в качестве оболочек ТВЭЛов реакторов на быстрых нейтронах;
- предоставление научно-исследовательским организациям новых и эффективных специализированных нейтронных методов исследования фундаментальных научных и прикладных свойств вещества.

На первом этапе работ «Адаптация имеющихся методов и методик для исследований в рамках НИР, синтез материалов» в соответствии с Техническим заданием и Календарным планом проведены:

1. Синтез и аттестация образцов.
2. Исследования физических свойств материалов в исходном (необлучённом) состоянии.

3. Патентные исследования по теме «Механизмы структурно-фазовых изменений при радиационных воздействиях: исследование методом нейтронной дифракции и радиационного разупорядочения структурных особенностей, физических свойств нано-модифицированных магнетиков, сверхпроводников, полупроводников и перспективных конструкционных и функциональных материалов в исходном и облученном быстрыми нейтронами состояниях».
4. Обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы по новым материалам, исследуемым в рамках проекта, и использованию нейтронных и радиационных методов в нанотехнологиях и материаловедении.

По результатам проведенных научных исследований в 2011 году опубликовано 11 статей, подготовлены и сделаны 13 докладов на конференциях.

В соответствии с Техническим заданием и Календарным планом на 1-ом этапе исследований также подготовлены Отчет о патентных исследованиях и Обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы по новым материалам, исследуемым в рамках проекта, и использованию нейтронных и радиационных методов в нанотехнологиях и материаловедении (оформлены отдельно).

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	9
1. Научные исследования	12
1.1 Синтез и аттестация материалов	12
1.2 Эволюция физико-химических и функциональных свойств перспективных электродных материалов на основе металлофосфатов лития, стимулированная легированием и структурным разупорядочением	13
1.3 Магнитные особенности полупроводниковых соединений типа $A^2B^6$ , легированных 3d-ионами	27
1.4 Радиационно-аморфизованные постоянные магниты на основе $Nd_2Fe_{14}B$	33
1.5 Магнетизм интерметаллических соединений $(Tb,Er)Ni_5$	35
1.6 Слоистые сверхпроводники нового поколения – пниктиды и халькогениды переходных металлов на основе железа	37
1.7 Радиационные эффекты в ферритных или мартенситных (в том числе дисперсно-упрочненных оксидами) сталях	39
2 Сведения об услугах коллективного пользования	43
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	44
Приложение А. Список публикаций	48
Приложение Б. Обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы по новым материалам, исследуемым в рамках проекта, и использованию нейтронных и радиационных методов в нанотехнологиях и материаловедении	51

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

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

## **ВВЕДЕНИЕ**

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

Основанием для проведения НИР по теме: «Механизмы структурно-фазовых изменений при радиационных воздействиях: исследование методом нейтронной дифракции и радиационного разупорядочения структурных особенностей физических свойств наномодифицированных магнетиков, сверхпроводников, полупроводников и перспективных конструкционных и функциональных материалов в исходном и облученном быстрыми нейтронами состояниях 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 «2011-1.8-518-003-045»), выполняемой в рамках федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», является Решение Конкурсной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации № 2011-1.8-5.2-ИР1 (протокол от 25 апреля 2011 г. № 9), в соответствии с которым заключен государственный контракт от «12» мая 2011 г. № 16.518.11.7032.

Работы в рамках государственного контракта направлены на 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.

В ходе выполнения проекта методами дифракции и малоуглового рассеяния нейтронов, радиационного разупорядочения и общефизическими методами будет получена следующая научно-техническая продукция:

- научные данные об эволюции физико-химических и функциональных свойств перспективных электродных материалов на основе металлофосфатов лития, стимулированной легированием и структурным разупорядочением;
- научные данные о магнитных особенностях полупроводниковых соединений типа  $A^2B^6$ , легированных 3d-ионами ( $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ,  $Zn_{1-x}Ni_xO$ ,  $Zn_{1-x}Co_xS$ );
- научные данные о структурном состоянии и магнитных свойствах радиационно-аморфизованных сплавов  $Nd_2Fe_{14}B$  и  $Er_2Fe_{14}B$ ;
- научные данные об особенностях магнитных фазовых переходов вблизи мультикритической точки в системе соединений  $Tb_xEr_{1-x}Ni_5$ ;
- научные данные о магнитном состоянии и магнитотепловых свойствах в системе редкоземельных интерметаллидов  $R_5Pd_2$  с высокой степенью фрустрации в магнитной подсистеме;
- научные данные о свойствах слоистых сверхпроводников нового поколения – пниктидах и халькогенидах переходных металлов на основе железа  $(Me)Fe(Ni,Co)AsF_xO_{1-x}$  ( $Me=La,Ce,Nd,Pr,Sm,Tb$ ),  $(Me)Fe_1As_1$  ( $Me=Li,Na,Tm$ ),  $(Me)Fe_2As_2$  ( $Me=Ba,K,Ca,Eu$ ),  $FeSe(Te)$ , сверхпроводниках с низкой концентрацией носителей заряда ( $Cu_xTiSe_2$ , алмазе, легированном бором,  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$  при  $x=0.14$ ), высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) на основе меди и недавно открытых сверхпроводниках  $(Me)_xFe_{2-\delta}Se_2$  ( $T_c \sim 30K$ ,  $Me=K,Rb,Cs,Tl$ );
- научные данные о радиационных эффектах в ферритных или мартенситных (в том числе, дисперсно-упрочненных оксидами) сталях.

Содержание основных работ:

1. Синтез и аттестация образцов для исследований.
2. Нейтронографическое изучение особенностей кристаллической и магнитной структур электродных материалов на основе металлофосфатов лития, полупроводниковых соединений типа  $A^2B^6$ , легированных 3d-ионами, радиационно-аморфизованных сплавов  $Nd_2Fe_{14}B$  и  $Er_2Fe_{14}B$ , соединений  $Tb_xEr_{1-x}Ni_5$ , редкоземельных интерметаллидов  $R_5Pd_2$ , сверхпроводящих пниктидов и халькогенидов переходных металлов на основе железа, ферритных или мартенситных (в том числе, дисперсно-упрочненных оксидами) сталях.
3. Облучение образцов быстрыми нейтронами.

4. Выполнение мероприятий по развитию УСУ.
5. Выполнение работ по обеспечению исследований и оказанию услуг сторонним организациям на УСУ.
6. Обработка полученных результатов.
7. Подготовка публикации результатов.

Такие исследования необходимы для разработки новых радиационно-стойких конструкционных материалов для ядерной и термоядерной энергетики, синтеза новых сорбентов и катализаторов.

Работа проводится коллективом высококлассных специалистов на высоком научно-техническом уровне на экспериментальных установках, своевременно прошедших метрологическую аттестацию.

В соответствии с Техническим заданием и Календарным планом на первом этапе работ «Адаптация имеющихся методов и методик для исследований в рамках НИР, синтез материалов» запланировано провести:

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

По результатам проведенных научных исследований в 2011 году опубликовано 11 статей, подготовлены и сделаны 13 докладов на конференциях.

## 1 Научные исследования

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

В ИФМ УрО РАН на базе исследовательского атомного реактора ИВВ-2 методами рассеяния тепловых нейтронов, радиационного разупорядочения и общезначимыми методами проводят широкие исследования наноматериалов различного состава и назначения в следующих основных направлениях: кристаллическая и электронная структуры, магнитное состояние, атомно-структурные превращения в конденсированных средах при интенсивных радиационных, термических и деформационных воздействиях. ИФМ УрО РАН ведёт исследования с использованием пучков быстрых и тепловых нейтронов исследовательского водо-водяного атомного реактора ИВВ-2М, который является единственным в России, на котором нейтронографическими методами исследуются высокорadioактивные материалы, в том числе, функциональные, для использования в промышленности. Кроме того, это единственный в Урало-Сибирском регионе нейтронный центр, где проводятся основные нейтронные исследования в области физики конденсированного состояния.

### 1.1 Синтез и аттестация материалов

За отчетный период выполнено следующее:

Синтезированы и аттестованы:

1. Твёрдые растворы  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$  для выяснения методом радиационного разупорядочения роли неупругого магнитного рассеяния в подавлении сверхпроводящего состояния.
2. Особо чистый никель [ $\rho(300 \text{ K})/\rho(4.2 \text{ K}) \sim 300$ ] и никель, микролегированный примесями внедрения (бор, углерод) для выяснения влияния микролегирования на изменение его структуры и свойств при каскадном и бескасадном облучениях.

3. Механически легированные оксидами  $Y_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  матрицы железа с целью выяснения возможности совершенствования технологии создания новых механически легированных дисперсно - упрочненных оксидами (ДУО) **реакторных сталей**, обладающих рекордными характеристиками жаропрочности и радиационной стойкости против высокотемпературного распухания при облучении **быстрыми нейтронами**.
4. Образцы системы  $LiMnP_{(1-x)}V_xO_4$  ( $x = 0; 0.05; 0.10; 0.15$ ). Часть образцов подвергали восстановительному отжигу в атмосфере водорода (обозначения далее "1/H"). Последующие структурные исследования показали, что все синтезированные образцы являются однофазными.
5. На основании рентгеновских и нейтронографических исследований предложен метод определения концентрации и конфигураций фаз включений на примере железных руд

## **1.2 Эволюция физико-химических и функциональных свойств перспективных электродных материалов на основе металлофосфатов лития, стимулированная легированием и структурным разупорядочением**

Промышленное применение химических источников тока – это один из наиболее эффективных и технологически проработанных способов экономии природного органического сырья и снижения техногенного давления на биосферу. В связи с этим задача создания новых и улучшения характеристик известных электродных материалов для химических источников тока более чем актуальна. Достаточно долго основное внимание было обращено на  $LiCoO_2$  (катодный материал) и  $LiMn_2O_4$  (анодный материал). Эти сложные оксиды интенсивно изучались и нашли свое применение в реальных электрохимических устройствах. Однако они не лишены недостатков (высокая стоимость и токсичность кобальтита, структурная неустойчивость литий-марганцевой шпинели), и поэтому исследования в этой области продолжаются. В настоящее время в качестве достойной альтернативы кобальтиту лития как катодному материалу рассматриваются фосфаты лития-железа и лития-марганца ( $LiFePO_4$  и  $LiMnPO_4$ ) [А.К. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough. Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries. J. Electrochem. Soc. 1997, v. 144, p. 1188, M. Song, Y. Kang, J. Kim, H. Kim, D. Kim, H. Kwon, J. Lee. Simple and fast synthesis of  $LiFePO_4$ -C composite for lithium rechargeable batteries by ball-milling and microwave heating. Journal of Power Sources. 2007, v.166, p.260]. Они обладают высокой структурной устойчивостью, нетоксичны, могут производиться из дешевого сырья. Эти литий-содержащие соединения обладают устойчивой кристаллической структурой, хорошей ионной проводимостью и большой емкостью по щелочному элементу.

Совокупность указанных и еще ряда других свойств позволяет рассматривать эти соединения как уникальные электродные материалы для литиевых источников тока. Однако для того, чтобы эти материалы могли быть практически использованы в химических источниках тока, необходима информация о том, как изменяются функциональные и физико-химические свойства объектов в зависимости от легирования, структурного состояния, дефектности и других параметров. Литиофиллит ( $\text{LiMnPO}_4$ ) выбран в качестве объекта исследования в первую очередь потому, что он характеризуется высоким потенциалом по отношению к металлическому литию – 4.1 V [M.A.G.Aranda, S.Bruque, J.Ramos-Barrado, J.P.Attfield. Relation between structure and ionic conductivity in the lithium derivatives,  $\text{LiMnXO}_4(\text{OH})$  (X=P, As). *Solid State Ionics*, 1993, v. 63, p. 407]. Вторая причина, побуждающая исследовать именно  $\text{LiMnPO}_4$  - это его магнитные свойства: слабый ферромагнетизм [D.Arcon, A.Zorko, P.Cevc, et al. Weak ferromagnetism of  $\text{LiMnPO}_4$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2004, 65, v. 11, p.1773] и магнитоэлектрический эффект [J.Li, W.Tian, Y.Chen, J.L.Zarestky, J.W.Lynn, D.Vaknin. Antiferromagnetism in the magnetoelectric effect single crystal  $\text{LiMnPO}_4$ . *Phys. Rev. B*, 2009, v. 79, 144410]. В настоящее время эти эффекты исследуются, но имеющаяся информация неполна и противоречива. В рамках предлагаемого проекта основное внимание будет уделено изучению изменения параметров магнитного состояния при легировании и структурном разупорядочении.

Фактором, в значительной степени, определяющим свойства многих оксидных материалов, является распределение катионов по структурным позициям [Д.Г.Келлерман. Магнитные свойства сложных оксидов  $\text{LiMeO}_2$  с различными типами катионного упорядочения (обзор). *Успехи химии*. 2001, т. 70(9), с. 874]. Так, например, в идеальной структуре титан-литиевой шпинели  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  тетраэдрические позиции полностью заняты атомами лития, а октаэдрические позиции заняты как атомами титана (степень заполнения 5/6), так и атомами лития (степень заполнения 1/6), распределенными статистически [G.Blasse. *Philips Res. Repts. Suppl.* 1964, v. 3, p. 121]. Причем, известно, что в ходе электрохимического процесса происходит заполнение октаэдрических позиций (16c) с одновременным освобождением тетра-позиций (8a) [T.Ohzuku, A.Ueda. Why transition metal (di) oxides are the most attractive materials for batteries. *Solid State Ionics*. 1994, v. 69, iss. 3-4, p. 201]. Отклонение распределения катионов в исходной шпинели от идеального не может не влиять на электрохимический процесс, хотя бы потому, что изменяется число доступных позиций. Этот факт обуславливает актуальность информации о возможности и степени структурного разупорядочения и о зависимости структурного порядка от способа получения, состава, дополнительной обработки шпинели, а также от температуры. Для радикального изменения катионного распределения при неизменном химическом составе титан-литиевой и

марганец-литиевых шпинелей (катодные и анодные материалы) нами впервые было применено облучение быстрыми нейтронами [Ю.Г.Чукалкин, А.Е.Теплых, Д.Г.Келлерман. Эффекты структурного разупорядочения в окисных манганитах и титанатах лития. В кн.: XX совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния. Тез. докл. Гатчина, 13–19 октября 2008, сс. 130-131, Ю.Г.Чукалкин, А.Е.Теплых, Д.Г.Келлерман, В.С.Горшков. Эффекты структурного разупорядочения в окисных манганитах и титанатах лития. ФТТ, 2010, т. 52, в. 5, сс. 942-945, Ю.Г.Чукалкин, А.Е.Теплых, А.Н.Пирогов, Д.Г.Келлерман. Магнетизм манганита  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в структурно упорядоченном и разупорядоченном состояниях. ФТТ, 2010. т. 52, в. 12, сс. 2382-2388]. Экстремальные условия, реализующиеся в области развития каскадов атом-атомных столкновений, вызванных первично выбитым быстрым нейтроном атомом – локализация в микроскопических объемах кристалла значительной по атомным масштабам энергии, короткое время существования возбужденной микрообласти ( $10^{-11}$  -  $10^{-10}$  сек.), приводят к тому, что в результате облучения могут реализоваться термодинамически неравновесные структурные состояния, которые, как правило, трудно (или невозможно) получить другими методами. Действительно, наши исследования показали, что облучение приводит к существенному изменению распределения катионов по кристаллографически неэквивалентным позициям, вызывая тем самым радикальное изменение ряда физических свойств. Аналогов подобных исследований с использованием нейтронного облучения, как метода воздействия, в мировой практике, по-видимому, нет.

Подобной обработке будет подвергнут также и марганец-литиевый фосфат. В отличие от шпинельной фазы, в структуре  $\text{LiMnPO}_4$  есть только одна позиция лития. Разупорядочение в этом случае может заключаться в частичной инверсии ионов щелочного и переходного металлов. Цель этой части проекта – попытаться в широких пределах изменить распределение катионов путем облучения и проследить за соответствующими изменениями физических и химических свойств исследуемых объектов. Для анализа объектов, подвергнутых облучению, будут использованы следующие методы: нейтронографический и рентгеновский структурные анализы, различные магнитные методы.

При комнатной температуре проведены нейтрон-дифракционные и рентгендифракционные исследования синтезированных образцов с целью определения структурных параметров. Дифракционные исследования образцов были выполнены на нейтронном дифрактометре Д2 (длина волны  $\lambda = 1.805$  А) реактора ИВВ-2М (г. Заречный) и на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Уточнение структурных параметров выполняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда с

помощью программного пакета «Fulprof». Как видно из рис. 1, где в качестве примера приведены дифракционные картины  $\text{LiMnP}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_4$ , наблюдается хорошее соответствие эксперимента и расчета.

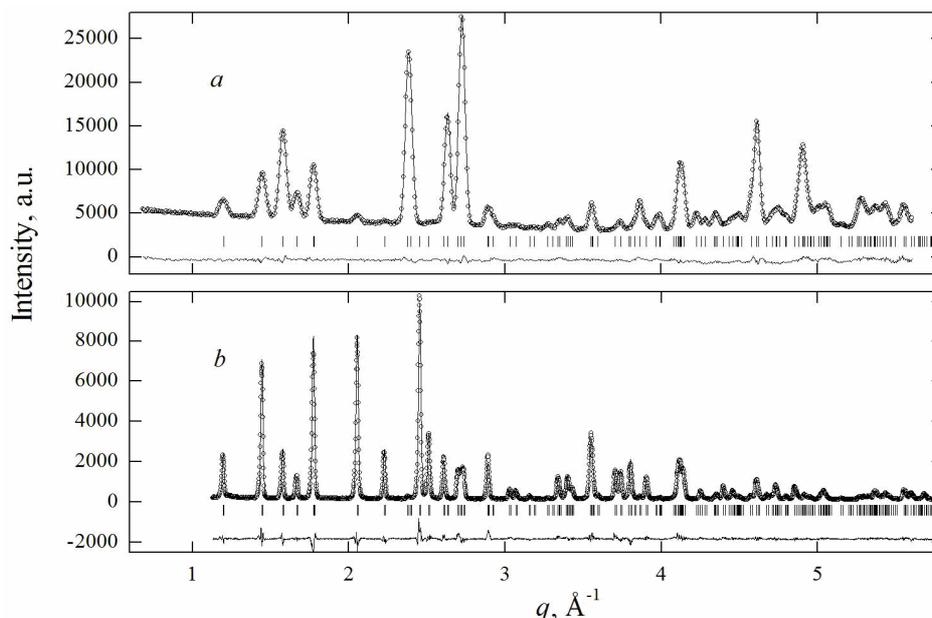


Рисунок. 1. Картины нейтронной (а) и рентгеновской (b) дифракций для образца  $\text{LiMnP}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_4$ , измеренные при 295 К. Точки – эксперимент, огибающая линия – расчет, штрихи – положения брэгговских рефлексов, нижняя ломаная линия – разность (эксперимент минус расчет).

В результате обработки дифракционных данных установлено:

- Все исследуемые образцы обладают орторомбической структурой типа оливина и описываются в рамках пространственной группы  $Pnma$  (№ 62). Ионы лития локализованы в  $(4a)$ - позициях, марганца –  $(4c_1)$ , фосфора и ванадия в  $(4c_2)$ , кислорода в  $(4c_3)$ -  $(O1)$ ,  $(4c_4)$  -  $(O2)$  и  $(8d)$  –  $(O3)$ .
- Во всех легированных образцах ионы допанта (ванадия) локализуются исключительно в  $(4c_2)$ - позициях, т.е. замещают исключительно ионы фосфора.
- Коэффициенты заполнения ионами большинства кристаллографических позиций в пределах экспериментальной точности близки к идеальным для стехиометрического состава.
- Периоды кристаллической решетки и объем элементарной ячейки, как видно из рис. 2, систематически возрастают по мере увеличения концентрации ванадия. Связано это, по-видимому, с большим (по сравнению с фосфором) ионным радиусом ванадия. Если оценивать по атомным радиусам Ne и Ar, которые имеют такие же электронные оболочки, что и 5-валентные фосфор и ванадий, то имеем 0.51 Å и 0.88 Å соответственно. Т.е. кристаллическую решетку как бы «распирает» по мере увеличения концентрации ванадия.

Существенного различия в параметрах между обычными и восстановленными (1/Н) образцами не наблюдается.

- На рис. 3-7 приведены относительные координаты ионов в элементарной ячейке в зависимости от концентрации ванадия. Для ряда координат видна устойчивая тенденция к их изменению в зависимости от концентрации ванадия. Есть небольшие различия в координатах между обычными и восстановленными образцами.
- На рис. 8 приведены среднеквадратичные смещения ионов при 295 К в зависимости от концентрации ванадия по нейтронным данным. Смещения извлечены из экспериментально определяемых парциальных Дебай-Валлеровских факторов по следующей схеме:  $D = \exp [-2B (\sin\theta / \lambda)^2]$ . Величина  $B$  в факторе Дебая-Валлера характеризует среднестатистические тепловые и статические смещения ионов  $\langle u^2 \rangle$  из положения равновесия -  $B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$ . Из опыта известно, что при введении в подрешетку ионов с другим (отличным от основного) ионным радиусом наибольшие статические смещения претерпевает ближайшее атомное окружение. В нашем случае ближайшее окружение фосфорной подрешетки (куда и «садится» ванадий) – 1 ион O1, 1 ион O2 и 2 иона O3 (1.6А). Как видно из рис. 8, действительно смещения для иона O2 (приведен в качестве примера) возрастают от  $\sim 0.11$  А до  $\sim 0.15$  А при легировании ванадием. Примерно такие же изменения наблюдаются и для фосфорной подрешетки. Поразительные изменения происходят для литиевой подрешетки (расстояние от иона фосфора 2.65 А). Смещения возрастают от  $\sim 0.12$  А до  $\sim 0.27$  А при легировании ванадием. Величина 0.27 А близка к критической величине смещения, когда разрушается трансляционная симметрия кристалла. Пока не очень понятно, являются ли смещения лития статическими или динамическими. Скорее всего динамическими (аргументы в пользу этого имеются). Иными словами, в легированных образцах литиевая подрешетка при комнатной температуре как бы «плавится». Возможные последствия этого эффекта находятся в стадии обсуждения.

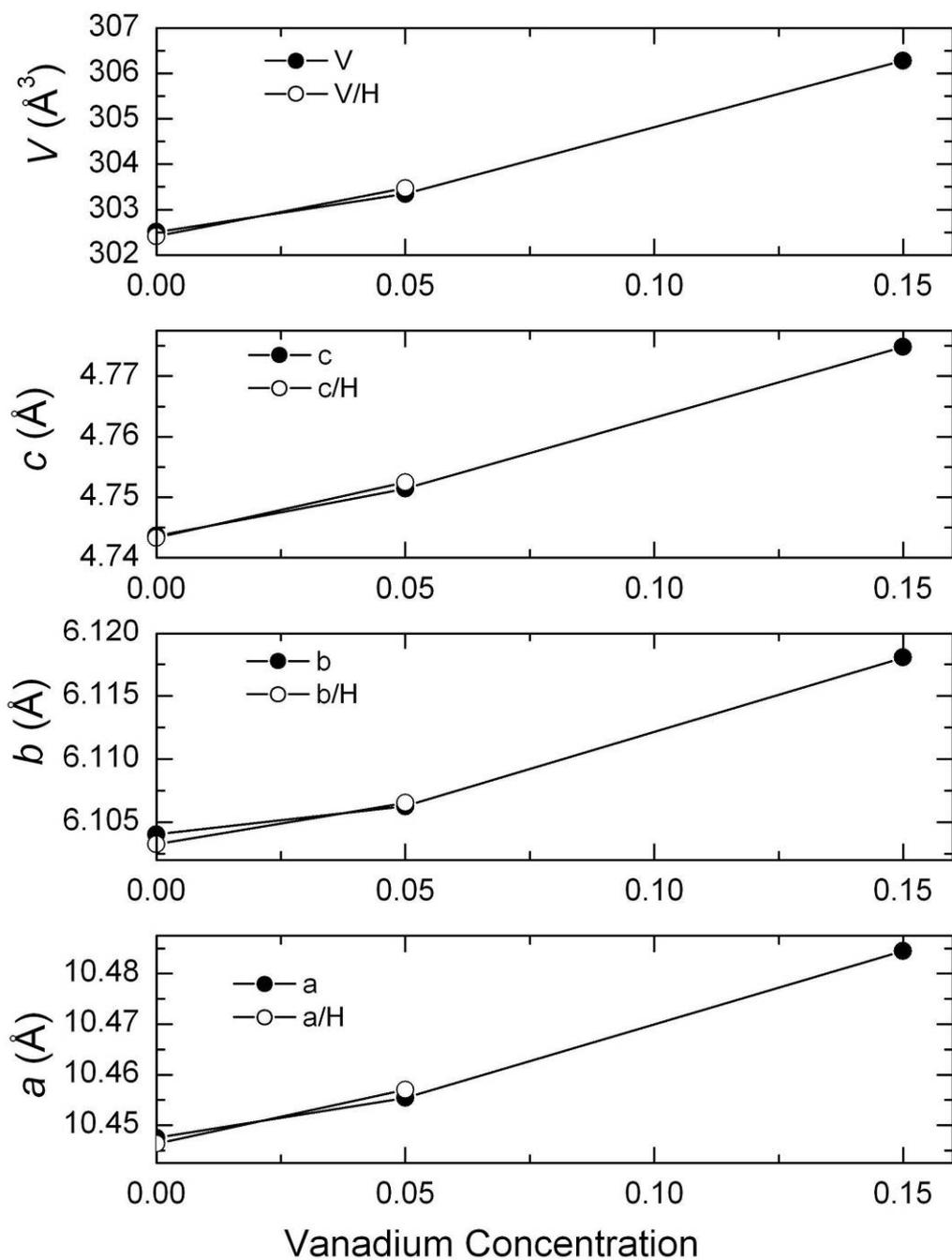


Рисунок 2. Периоды кристаллической решетки и объем элементарной ячейки образцов системы  $\text{LiMnP}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_4$  при 295 К в зависимости от концентрации ванадия (по рентгеновским данным).

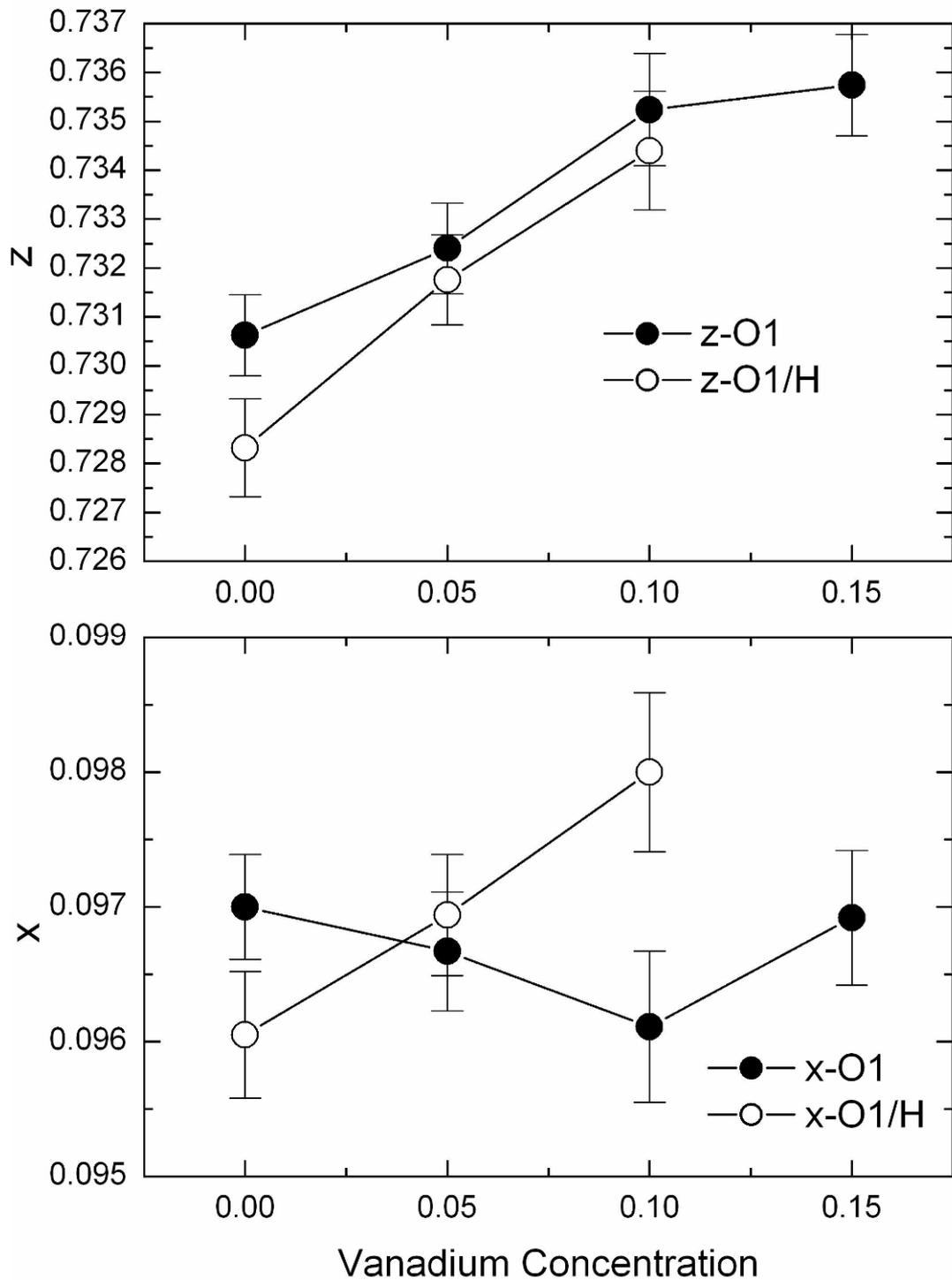


Рисунок 3. Координаты ионов (тип иона указан на рисунке) в элементарной ячейке при 295 К в зависимости от концентрации ванадия в системе  $\text{LiMnP}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_4$  по нейтронным данным Д2 реактора ИВВ-2М (длина волны  $\lambda = 1.805 \text{ \AA}$ ).

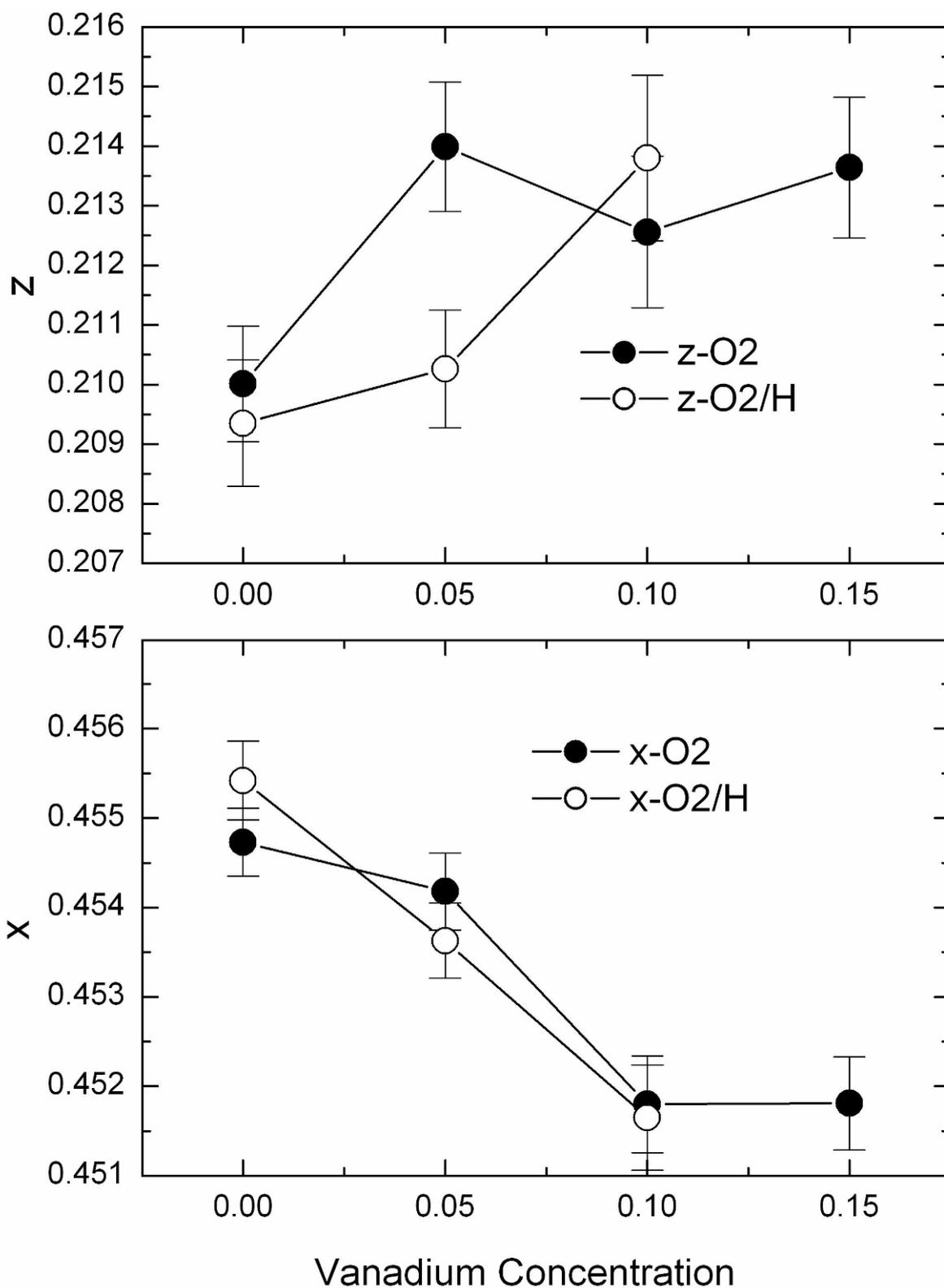


Рисунок 4. Координаты ионов (тип иона указан на рисунке) в элементарной ячейке при 295 К в зависимости от концентрации ванадия в системе  $\text{LiMnP}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_4$  по нейтронным данным Д2 реактора ИВВ-2М (длина волны  $\lambda = 1.805 \text{ \AA}$ ).

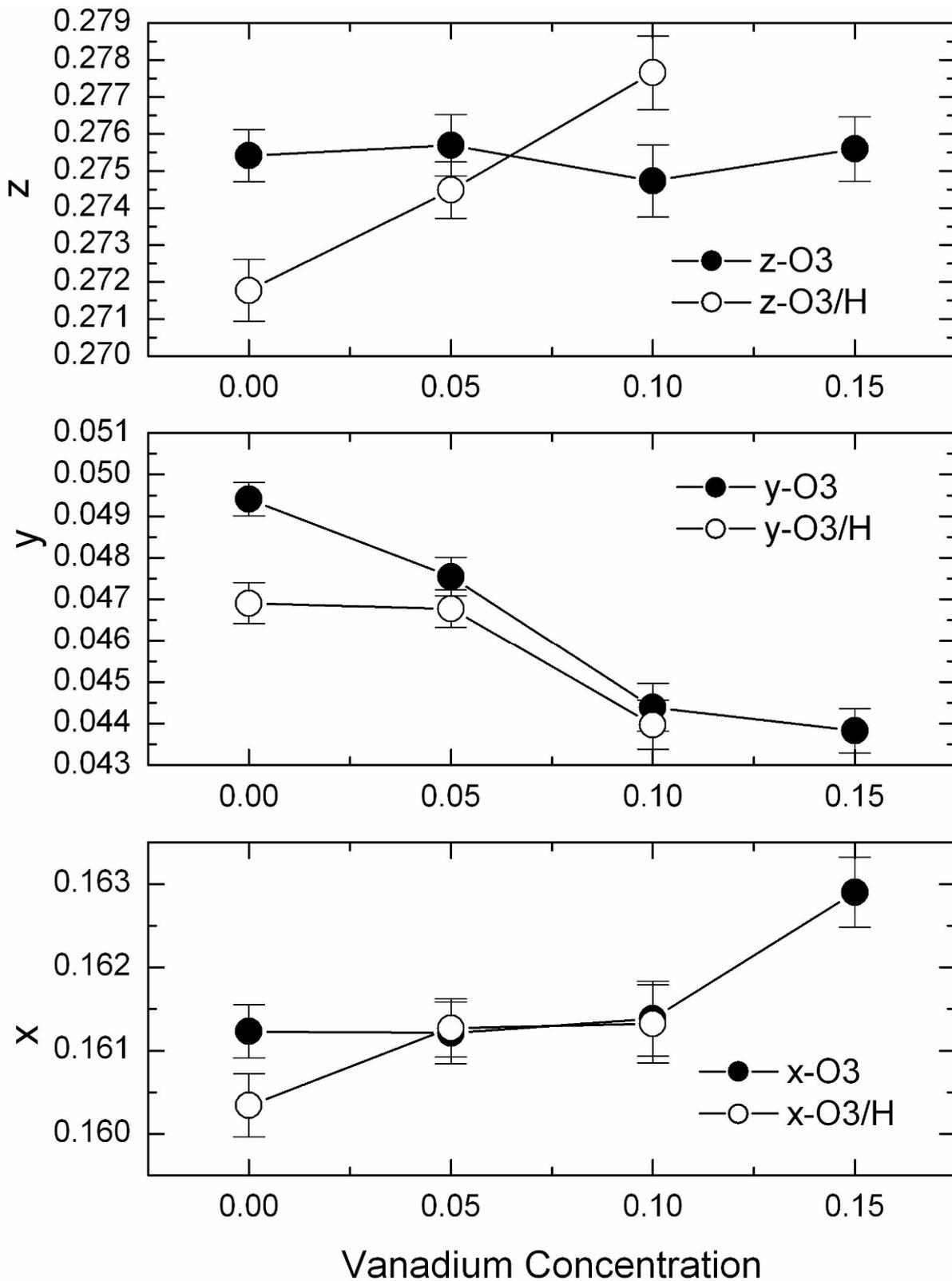


Рисунок 5. Координаты ионов (тип иона указан на рисунке) в элементарной ячейке при 295 К в зависимости от концентрации ванадия в системе  $\text{LiMnP}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_4$  по нейтронным данным Д2 реактора ИВВ-2М (длина волны  $\lambda = 1.805 \text{ \AA}$ ).

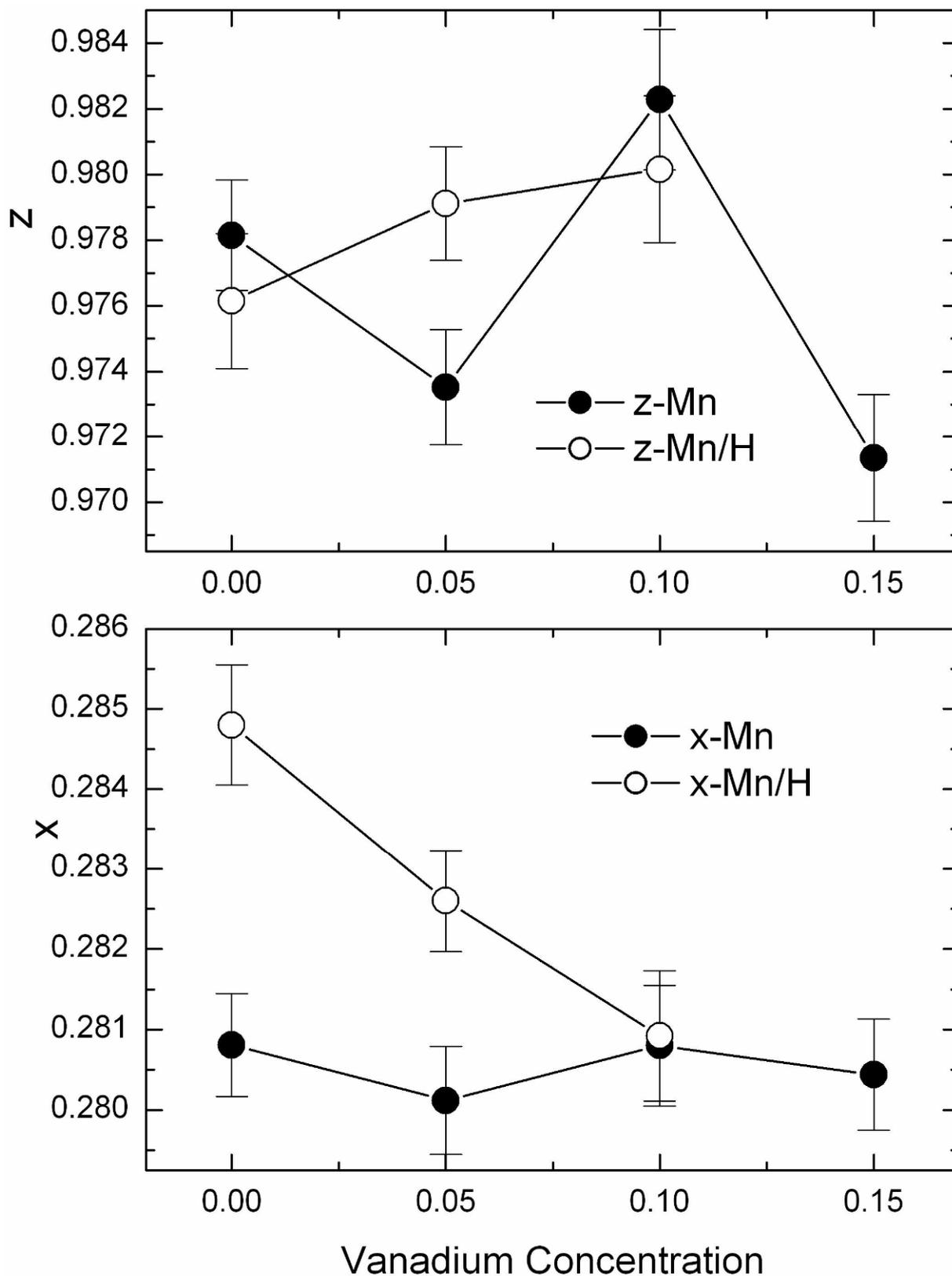


Рисунок 6. Координаты ионов (тип иона указан на рисунке) в элементарной ячейке при 295 К в зависимости от концентрации ванадия в системе  $\text{LiMnP}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_4$  по нейтронным данным Д2 реактора ИВВ-2М (длина волны  $\lambda = 1.805 \text{ \AA}$ ).

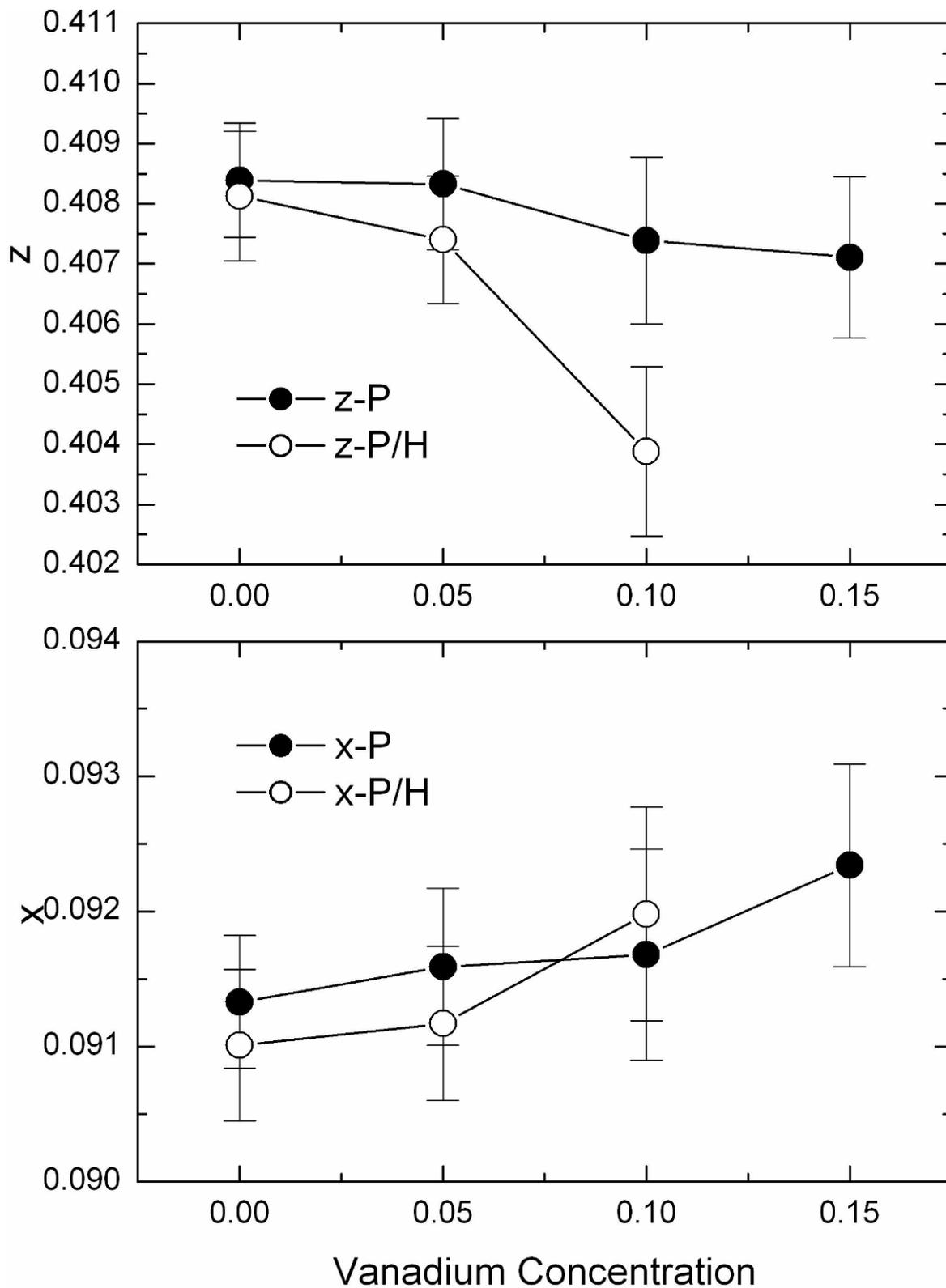


Рисунок 7. Координаты ионов (тип иона указан на рисунке) в элементарной ячейке при 295 К в зависимости от концентрации ванадия в системе  $\text{LiMnP}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_4$  по нейтронным данным Д2 реактора ИВВ-2М (длина волны  $\lambda = 1.805 \text{ \AA}$ ).

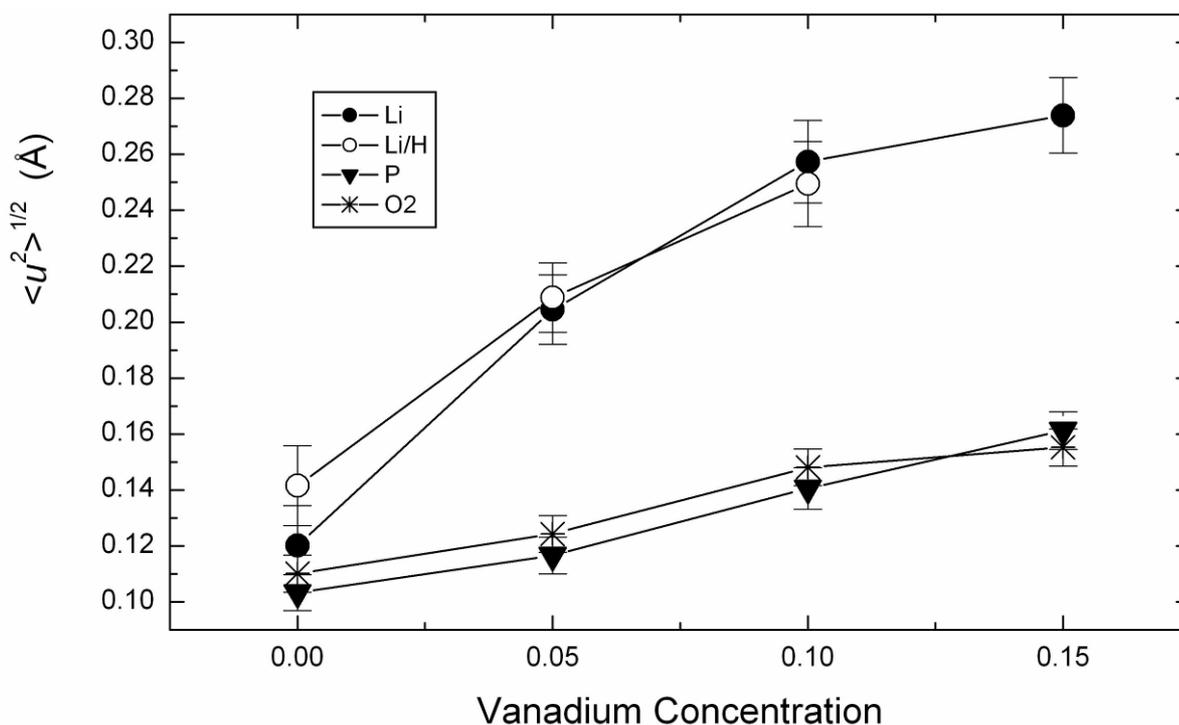


Рисунок 8. Среднеквадратичные смещения ионов при 295 К в зависимости от концентрации ванадия в системе  $\text{LiMnP}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_4$  по нейтронным данным Д2 реактора ИВВ-2М (длина волны  $\lambda = 1.805 \text{ \AA}$ ).

Проведены нейтрон-дифракционные исследования синтезированных образцов в интервале температур 3.5–295 К с целью определения магнитной структуры. Исследования образцов были выполнены на нейтронных дифрактометрах Д3 ( $\lambda = 2.432 \text{ \AA}$ ) реактора ИВВ-2М (г. Заречный) и HRPD ( $\lambda = 1.834 \text{ \AA}$ ) (KAERI, Южная Корея).

Анализ экспериментальных картин нейтронной дифракции показал, что при низких температурах во всех образцах реализуется четко выраженный дальний антиферромагнитный порядок (появляются дополнительные рефлексы магнитного происхождения и магнитные вклады в ядерные) с волновым вектором  $\mathbf{k} = 2\pi/b (010)$ . Антиферромагнитная структура достаточно проста – магнитные моменты ионов  $\text{Mn}^{2+}$  направлены навстречу друг другу вдоль оси  $a$ . Такая модель, как видно из рис. 9, где в качестве примера приведена низкотемпературная нейтронограмма для  $\text{LiMnP}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_4$ , хорошо описывает экспериментальные результаты. Брэгговские факторы достоверности ( $R$  – факторы) равны: 2.41 % для ядерной и 6.25 % для магнитной компонент соответственно. На рис. 10 приведена температурная зависимость пиковой интенсивности магнитного рефлекса (010) для  $\text{LiMnP}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_4$ . Температура Нееля, определенная как точка исчезновения когерентного магнитного рассеяния, равна 34.5(5) К (рис.10). Аналогичная антиферромагнитная структура реализуется и в нелегированном образце (см. рис. 11). Совпадают даже магнитные моменты на ион марганца ( $4.30(2)\mu_B$  ( $T=10 \text{ K}$ ) у недопированного и  $4.33(3)\mu_B$  ( $T=13 \text{ K}$ ) у

допированного). Близки и температуры Нееля. Из рис. 12 видно, что при 35 К антиферромагнитный рефлекс (010) отсутствует. Таким образом, легирование ионами ванадия практически не влияет на характер магнитного упорядочения в  $\text{LiMnP}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_4$ . В принципе это физически разумно, т.к. ионы ванадия локализируются в фосфорной подрешетке, и практически не возмущают косвенный обмен  $\text{Mn}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{2+}$ , ответственный за магнитное упорядочение.

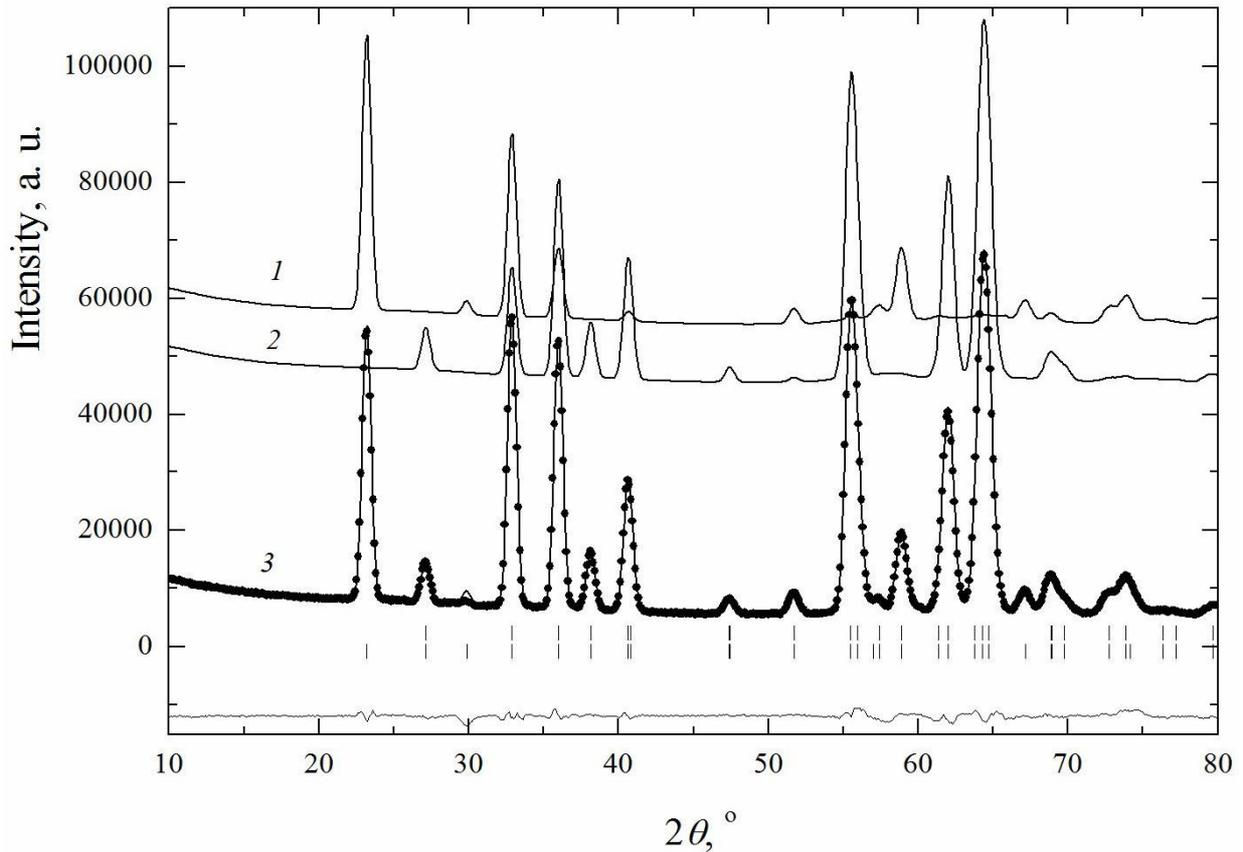


Рисунок 9 Фрагмент картины нейтронной дифракции ( $\lambda = 2.432 \text{ \AA}$ ) при 13 К для образца  $\text{LiMnP}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_4$ . Сплошные линии – расчет (1 – магнитная интенсивность, 2 – ядерная интенсивность, 3 – суммарная интенсивность). Для наглядности кривые 1 и 2 произвольно смещены по вертикали относительно кривой 3. Точки – эксперимент, вертикальные штрихи – положения брэгговских рефлексов (ядерных – верхние штрихи и магнитных рефлексов – нижние штрихи), нижняя ломаная линия – разность (эксперимент минус расчет)

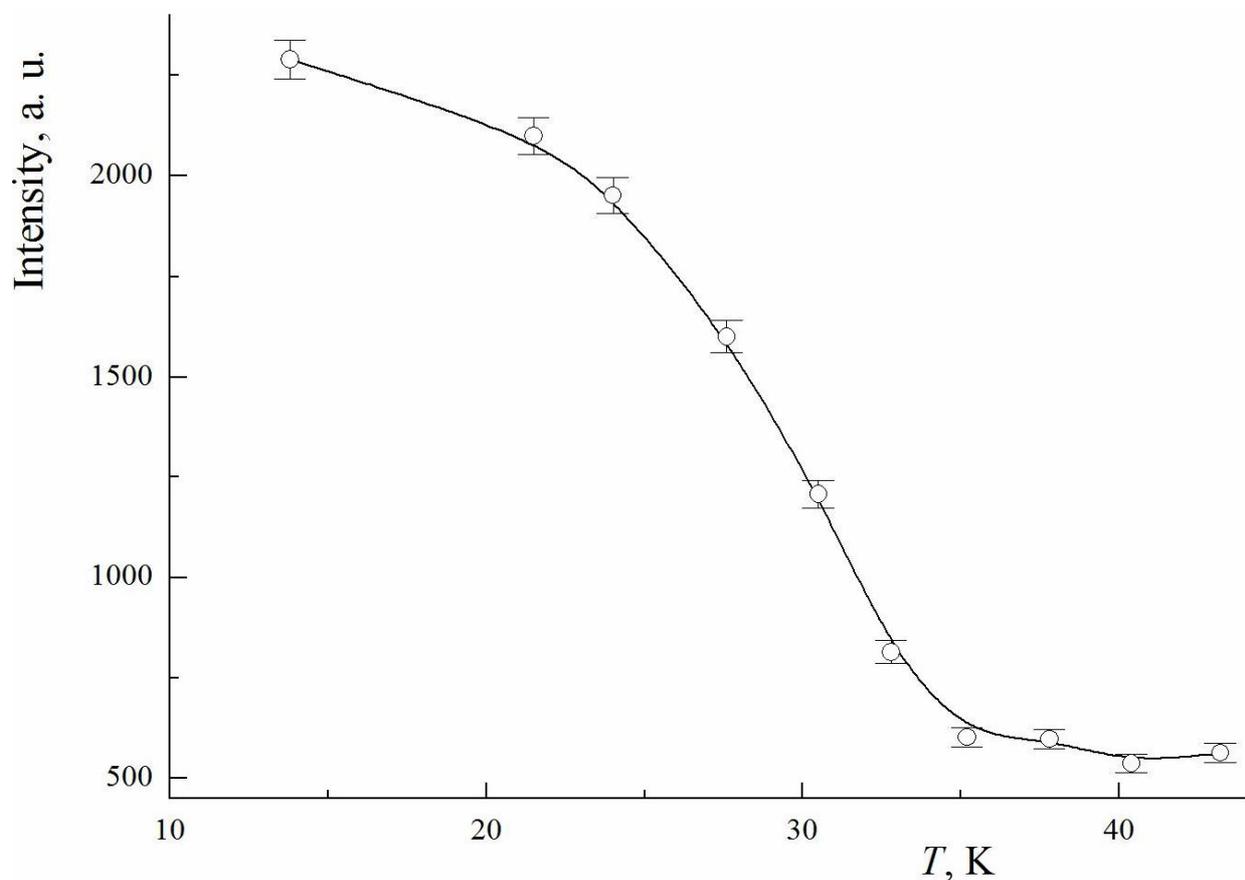


Рисунок 10. Температурная зависимость пиковой интенсивности магнитного рефлекса (010) для образца  $\text{LiMnP}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_4$

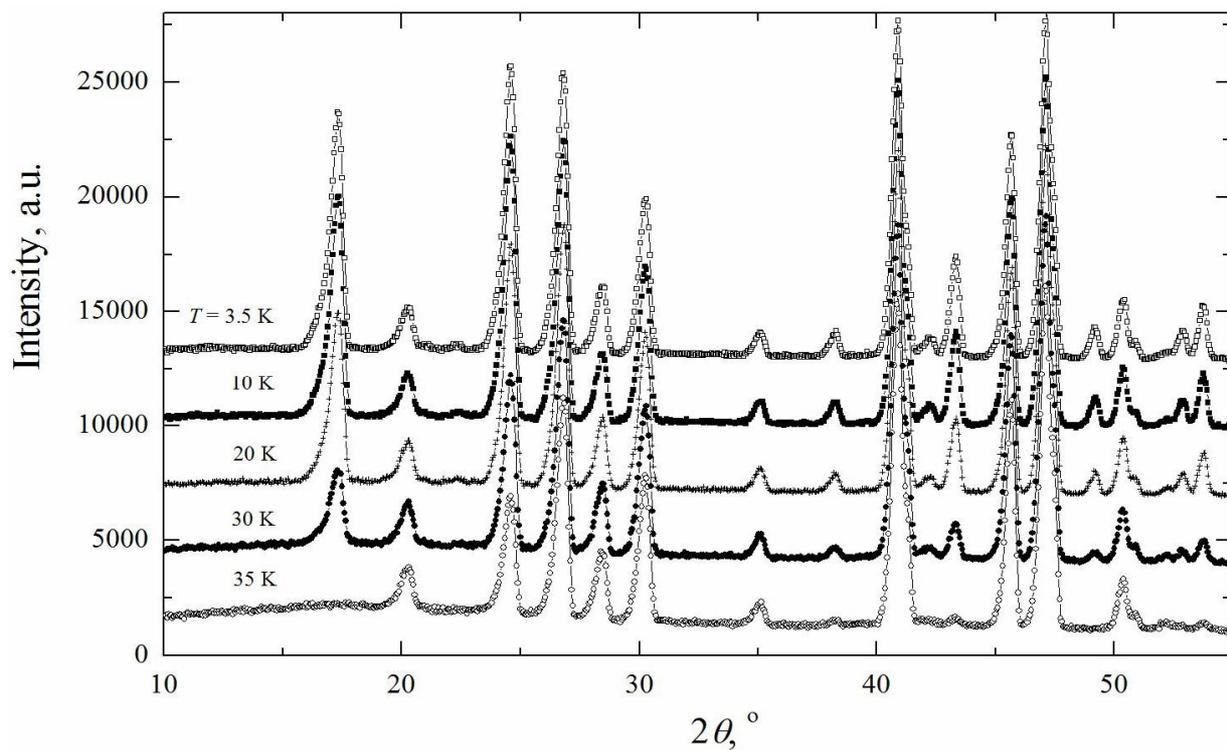


Рисунок 11. Фрагмент картины нейтронной дифракции ( $\lambda = 1.834 \text{ \AA}$  HRPD KAERI) для образца  $\text{LiMnPO}_4/\text{H}$  и ее эволюция в зависимости от температуры. Для наглядности кривые произвольно смещены по вертикали относительно кривой при  $T = 35 \text{ K}$

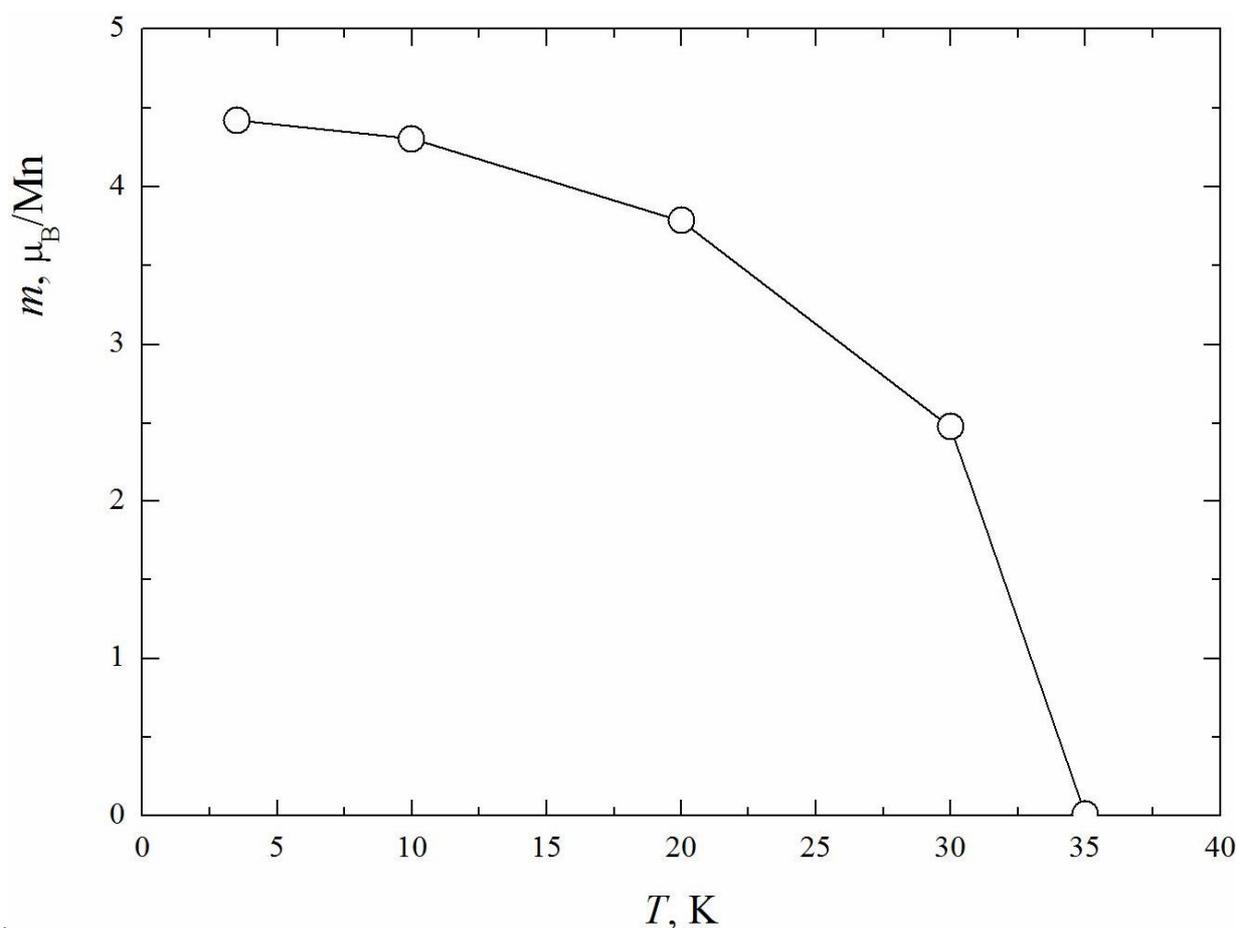


Рисунок 12. Температурная зависимость магнитного момента на ионе Mn по данным дифракции нейтронов (т.е. когерентная составляющая) для образца  $LiMnPO_4/H$

### 1.3 Магнитные особенности полупроводниковых соединений типа $A^2B^6$ , легированных 3d-ионами

Одной из основных проблем физики разбавленных магнитных полупроводников (РМП) на сегодняшний день по-прежнему остаётся задача синтеза веществ, которые обладали бы дальним магнитным порядком при комнатной температуре, при этом сохраняли бы полупроводниковый характер своих транспортных свойств в широком диапазоне температур, включая область существования дальнего магнитного порядка. Помимо целенаправленного формирования дальнего магнитного порядка в полупроводниках, существуют другие требования, предъявляемые к РМП со стороны спинтроники. Ими являются: высокая подвижность носителей заряда и время спиновой когерентности. Указанные характеристики требуют знаний деталей зонной структуры соединений и способов их эффективного варьирования. С точки зрения конструирования электронно-оптических приборов на базе наиболее перспективных для этой цели РМП на основе  $A^2B^6$  интересны внутрицентровые переходы внедренных магнитоактивных ионов. Известно, что в твёрдых растворах  $A^2_{1-x}M_xB^6$  (M - 3d-ион) возможны локальные nanoискажения кристаллической структуры, индуцированные допированными ионами. Указанные искажения в кристаллической решётке

способны оказывать влияние на формирование магнитных свойств и зонных характеристик соединения. Целью данного научного исследования является установить роль сорта и содержания магнитоактивных  $3d$ -ионов в формировании тонких особенностей кристаллической структуры твёрдых растворов Zn-халькоген во взаимосвязи с магнитными свойствами и зонными характеристиками соединений, выяснить роль сорта халькогена в формировании особенностей кристаллической структуры и его влияния на магнетизм соединений.

Возобновление интереса к исследованиям физических свойств легированных магнитоактивными ионами двойных соединений  $A^II B^{VI}$  (где  $A, B$  – переменные символов химических элементов в периодической таблице Д.И.Менделеева, а верхние индексы указывают на принадлежность элемента к группе периодической системы) в последнее десятилетие связан с перспективами их использования в электронно-оптических устройствах [M.L.Godlewski, M.Leskela. CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 1994, v. 19, p. 199, A.Gallian, V.V.Fedorov, J.Kernal, J.Allman, S.B.Mirov, E.M.Dianov, A.O.Zabezhaylov, I.P.Kazakov. Appl. Phys. Lett., 2005, v. 86, 091105] и приборах спинтроники [Р.Б.Моргунов, А.И.Дмитриев. ФТТ, 2009, т. 51, с. 1873]. С точки зрения проектирования электронно-оптических элементов на базе указанных соединений интерес представляет такое свойство допированных материалов, как внутрицентровое излучение внедренного  $3d$ -иона, подразумевающее знание деталей зонной структуры. С другой стороны, вышеуказанные вещества относятся к классу разбавленных магнитных полупроводников (РМП) и привлекательны для создания полупроводниковых магнетиков, что вызвано, главным образом, представлением о возможности замещения катионов исходного соединения магнитными ионами с частично заполненными  $d$ - (или  $f$ -) оболочками. Ионы переходных металлов при этом должны иметь в получившемся соединении ту же валентность, что и замещённые ими атомы в исходном. В качестве легирующих объектов на сегодняшний день выступают в первую очередь атомы  $3d$ -металлов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) и редкоземельных элементов (Eu, Gd, Er и др.). Полученные в результате легирования соединения обычно рассматриваются как состоящие из двух взаимодействующих подсистем: первую образуют электроны проводимости и электроны валентной зоны; вторую – совокупность локализованных магнитных моментов на статистически распределённых магнитных атомах. При этом относительная простота кристаллической структуры и знание физических свойств исходных матриц делает полученные в результате легирования чужеродными ионами полупроводники замечательными модельными объектами для изучения особенностей различных взаимодействий: межатомных, обменных, вибронных и др. Как показывают исследования [G.H.McCabe, Y.Shapira, V.Bindilatti, N.F.Oliveira, A.Twardowski, W.Mac, E.J.McNiff,

M.Demianiuk. Solid State Communications, Vol.95, No.12 (1995) 841, V.Gudkov, A.Lonchakov, V.Sokolov, I.Zhevstovskikh. J. Korean. Phys. Soc. 2008, v. 53 No. 1, p. 63, Hsin-Hung Huang, Chih-An Yang, Po-Hsiang Huang, Chih-Huang Lai, T.S.Chin. J. Appl. Phys., 2007, v. 101, 09H116 и ссылки в них], открываются широкие перспективы для управления интересующими физическими свойствами варьированием концентрации, сорта внедренных ионов, выбором матрицы легирования. Трёхэлементный химсостав РМП обеспечивает возможность регулирования зонных и структурных характеристик соединений путём изменения концентрации входящих в него компонентов, а также путем синтеза твёрдых растворов с замещением по катиону (аниону) ионами другого сорта, относящихся к той же группе периодической системы, что и формирующие исходное вещество компоненты. Наблюдаемый полиморфизм матриц для легирования, существование метастабильных состояний РМП, кристаллическую структуру которых определяет, по-видимому, сорт магнитоактивных ионов в соединении (например, [A.N.Baranov, P.S.Sokolov, O.O.Kurakevych, V.A.Tafeenko, D.Trots, V.L.Solozhenko. High Pressure Research, 2008, v. 28 No. 4, p. 515 ]), также могут являться факторами управления физическими свойствами РМП.

Для целей спинтроники важно не только уметь целенаправленно формировать в полупроводниках дальний магнитный порядок, но при этом создавать (или сохранять) определенные характеристики электрических свойств, определяемые зонной структурой. Поэтому сегодня актуальны исследования, проводимые на объектах обсуждаемого класса, предметом которых являются тонкие физические эффекты, вызванные особенностями вибронных взаимодействий в соединениях, определяющие в том числе и локальные нанодформации исходной кристаллической структуры полупроводника при его легировании магнитоактивными ионами. В работе [G.H.McCabe, Y.Shapira, V.Bindilatti, N.F.Oliveira, A.Twardowski, W.Mac, E.J.McNiff, M.Demianiuk. Solid State Communications, 1995, v. 95, No. 12, p. 841] по изучению магнитных свойств монокристалла соединения  $Zn_{0.9}Cr_{0.1}Te$  при сверхнизких температурах показывается, что эффект Яна-Теллера, приводящий к изменению зонную структуру при замещении катионов исходного полупроводника магнитной примесью, может быть значимым фактором для формирования магнитных свойств РМП. Нейтронографическими исследованиями [С.Ф.Дубинин, В.И.Соколов, С.Г.Теплоухов, В.Д.Пархоменко, Н.Б.Груздев. ФТТ, 2006, т. 48, с. 2151, С.Ф.Дубинин, В.И.Соколов, С.Г.Теплоухов, В.Д.Пархоменко, В.В.Гудков, А.Т.Лончаков, И.В.Жевстовских, Н.Б.Груздев. ФТТ, 2007, т. 49, с. 1177, С.Ф.Дубинин, В.И.Соколов, А.В.Королев, С.Г.Теплоухов, Ю.Г.Чукалкин, В.Д.Пархоменко, Н.Б.Груздев. ФТТ, 2008, т. 50, с. 1042, С.Ф.Дубинин, В.И.Соколов, В.Д.Пархоменко, В.И.Максимов, Н.Б.Груздев. ФТТ, 2009, т. 51, с. 1905, С.Ф.Дубинин, В.И.Соколов, В.И.Максимов, В.Д.Пархоменко, Н.Н.Колесников, А.В.Королев.

ФТТ, 2010, т. 52, вып. 5, с. 1034-1037, С.Ф.Дубинин, В.И.Соколов, В.И.Максимов, В.Д.Пархоменко, В.А.Казанцев. ФТТ, 2010, т. 52, вып. 8, с. 1486-1491], проведенными сотрудниками Отдела работ на атомном реакторе Института физики металлов УрО РАН, показано, что в легированных магнитоактивными ионами полупроводниках  $A^2B^6$  могут формироваться пространственные нанонеоднородности кристаллической структуры - локально-деформированные состояния.

Данные о типах локальных искажений структуры в отдельных случаях дополнительно были подтверждены измерениями температурных зависимостей кристаллографических упругих модулей соединений [С.Ф.Дубинин, В.И.Соколов, С.Г.Теплоухов, В.Д.Пархоменко, В.В.Гудков, А.Т.Лончаков, И.В.Жевстовских, Н.Б.Груздев. ФТТ, 2007, т. 49, с. 1177]. Наиболее вероятной причиной решеточных искажений в РМП на основе  $A^2B^6$  с  $3d$ -металлами является эффект Яна-Теллера (ЭЯТ) [V.Gudkov, A.Lonchakov, V.Sokolov, I.Zhevstovskikh. J. Korean Phys. Soc. 2008, v. 53, No.1, p. 63]. Зависимость характеристик нанодеформаций кристаллической структуры от сорта внедренного  $3d$ -иона в исходном ZnSe из наших данных нейтронографических исследований косвенно подтверждает их ян-теллеровскую природу. С другой стороны, наблюдаемым ян-теллеровским решеточным деформациям в разбавленных магнитоактивными ионами полупроводниках  $A^{II}B^{VI}$  сопутствуют и эффекты самоорганизации кристаллической решетки. По нашему мнению, ЭЯТ в РМП на основе  $A^{II}B^{VI}$  может служить одним из управляющих факторов в формировании зонных и магнитных свойств соединений – как со стороны привносимых им изменений в электронной структуре исходного полупроводника, так и косвенно, через сопутствующие ему эффекты самоорганизации кристаллической решетки.

Имеются данные [Т.Р.Surkova, M.Godlewski, K.Swiatek, P.Kaczor, A.Polimeni, L.Eaves, W.Giriat. Phys. B, 1999, v. 273-274, p. 848 и ссылки в работе], указывающие на возможность управлять электронной структурой в РМП на основе  $A^2B^6$  с  $3d$ -ионами. Так, замещение Zn на Cd в соединении ZnSe приводит к сдвигу энергетического положения зоны проводимости, а замещение Se серой в этом же соединении влияет на положение валентной зоны. При этом расположение примесного уровня внедренного в полупроводник  $A^2B^6$   $3d$ -иона по шкале энергий в зонной структуре становится предметом дискуссий. С этой точки зрения становятся интересны объекты – твёрдые растворы указанных веществ с замещением по компоненту А (элемент группы II соединения замещается другим элементом этой же группы) и по компоненту В (элемент группы VI замещается другим халькогеном). В связи с изложенной выше информацией о тонких особенностях кристаллической структуры РМП, полученных легированием матриц  $A^2B^6$   $3d$ -ионами, наибольший интерес должны представлять наборы данных о свойствах нанонеоднородностей кристаллической решетки в

твёрдых растворах замещения по халькогену, содержащих ионы  $\text{Cr}^{2+}$  (или  $\text{Fe}^{2+}$ ),  $\text{Ni}^{2+}$  (или  $\text{V}^{2+}$ ),  $\text{Co}^{2+}$ .

С другой стороны, с точки зрения описанных выше представлений, интерес представляют метастабильные фазы РМП – с кристаллической структурой, нехарактерной для исходной основы легирования. Так, при различии типов кристаллических структур чистого  $\text{ZnO}$  (структура вюрцита) и чистых оксидов  $3d$ - металлов (преимущественно, структура каменной соли), оказалось возможным синтезировать твёрдые растворы  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ), обладающие структурой каменной соли при комнатной температуре в широком диапазоне концентраций магнитоактивной примеси. В отличие от классического легирования, когда на основе халькогенида цинка удаётся приготовить стабильный однофазный твёрдый раствор с магнитоактивными  $3d$ - ионами только при низком содержании последних, образцы  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  в модификации каменной соли показывают возможность синтезировать однородные по составу и структуре образцы как с большой, так и с относительно малой (менее 10%) концентрацией магнитоактивной примеси. Пределы растворимости  $3d$ - примеси в указанных однофазных твёрдых растворах зависят от сорта входящего в его состав иона. Следует учесть, что соединения с  $x=1$  (т.е.  $\text{MO}$ ,  $\text{M}=3d$ - металл) относятся к сильно коррелированным системам [Ю.А.Изюмов, В.И.Анисимов. Электронная структура соединений с сильными корреляциями. М Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2009, 376 с.]. Разнообразие физических явлений во всех этих соединениях обусловлено существованием в них незаполненной  $3d$ - оболочки входящего в состав магнитоактивного иона, вследствие чего магнитоактивные атомы сохраняют в твёрдом теле локализованные магнитные моменты, и основной особенностью является сильное (обусловленное наличием  $3d$ - оболочки) взаимодействие ее полностью или частично локализованных электронов между собой или с коллективизированными электронами внешних оболочек. Надо полагать, что свойства, обусловленные сильными корреляциями в электронной системе, должны проявляться и в соединениях  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  в зависимости от концентрации формирующего твёрдый раствор  $3d$ - иона, что предоставляет дополнительную возможность для целенаправленного формирования зонных характеристик и магнитных свойств полупроводника.

Таким образом, при перспективности практического использования РМП на основе  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  с  $3d$ - ( $4f$ -) ионами, видится интересным детально изучить тонкие особенности их кристаллической структуры в зависимости от матрицы легирования, сорта и концентраций допируемых ионов, типа кристаллической структуры исходного соединения, а также дополнительно прояснить роль сорта катиона (компонент А исходного соединения, первый компонент) и аниона (компонент В соединения, второй компонент) в формировании структурных свойств описываемых объектов. При высокой практической значимости тонких

плёнок соединений указанного класса, мы считаем необходимым проведение подробных исследований особенностей кристаллической структуры на объёмных поли- и монокристаллах соединений РМП двойных полупроводников АВ и их твёрдых растворов. Более высокое качество структуры массивных монокристаллов, отсутствие «размерных эффектов» (по сравнению с плёнками), в результате проведения исследований должно позволить прояснить особенности формирования твёрдого раствора РМП и, в дальнейшем, углубить понимание кристаллизационных процессов, происходящих при синтезе тонких плёнок.

Основными методами заявляемого в проекте исследования будут дифракция нейтронов и рентгеноструктурный анализ. Нейтронографические исследования будут проводиться на нейтронном дифрактометре, приспособленном для исследований монокристаллов (ГЭК-7б на реакторе ИВВ-2М). Основным предлагаемым подходом для достижения цели работы будет анализ дифракционных картин от монокристаллов и поликристаллических образцов твёрдых растворов  $A^2B^6:M$  ( $M$  - магнитоактивный 3d-ион) на предмет наличия нанонеоднородностей и формирования сверх-, субструктур в кристаллической решётке. Дифракционные методы исследования соединений с точки зрения указанного подхода позволяют выявлять нанонеоднородности кристаллической структуры, оценивать их протяжённость в различных кристаллографических направлениях, обнаруживать сформированные сверхструктуры. Полученная в результате дифракционных экспериментов информация, совместно с данными исследований магнитных свойств и зонных характеристик соединения, позволяет анализировать механизмы целенаправленного формирования физических свойств в полупроводниках.

За отчетный период выполнено следующее.

Методом дифракции тепловых нейтронов исследовано структурное состояние кристалла  $Zn_{0.99}Cd_{0.01}Se$  при 78К и 300К. Обнаружено, что дифракционные картины кристалла содержат области диффузного рассеяния, сосредоточенные в окрестности базисных структурных рефлексов, которые не зависят от температуры. Показано, что эффекты диффузного рассеяния обусловлены поперечными смещениями атомов решетки, индуцированными примесями ионов  $Gd^{2+}$ , линейные размеры которых существенно превышают размеры  $Zn^{2+}$ . Полученные результаты позволяют построить картину влияния ионов кадмия на структурное состояние исследованного кристалла.

## 1.4 Радиационно-аморфизованные постоянные магниты на основе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Изучение магнитного состояния нанокристаллических материалов, в частности, показало, что размер и топология наночастиц оказывают значительное влияние на магнитные свойства материалов, в частности постоянных магнитов. Постоянные магниты играют чрезвычайно важную роль в технике. Они широко используются в электрических двигателях и генераторах, в магнитных системах для фокусировки электронного пучка, в электроизмерительных приборах и системах магнитной записи. Потребность в постоянных магнитах возрастает с каждым годом, и не будет преувеличением утверждать, что уровень развития современной техники, включая и бытовую, в значительной мере зависит от уровня развития постоянных магнитов. Благодаря уникальному сочетанию величин намагниченности насыщения, температуры Кюри и константы магнитокристаллической анизотропии, обуславливающей высокую коэрцитивную силу, соединения редкоземельных металлов с 3d-переходными металлами служат прекрасной основой для получения постоянных магнитов. Данный проект ориентирован на решение проблемы формирования высокоэнергетического состояния постоянных магнитов. Начиная с открытия энергоемких постоянных магнитов на основе неодим-железо-бор сплавов, они находятся в центре внимания исследователей и технологов. Преимущества этих материалов по сравнению с другими постоянными магнитами обусловлены высокой магнитокристаллической анизотропией и большой намагниченностью насыщения основной фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . В тоже время, достигнутые значения коэрцитивной силы магнитов на основе  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  составляют, около, 20 – 30 % от теоретического значения, а их удельная (на единицу объема) намагниченность насыщения не превышает намагниченности железа поскольку бор немагнитный, а ион неодим хотя и обладает большим магнитным моментом, чем ион железа, но ионный радиус первого больше в два раза, чем радиус второго. Проведенные к настоящему времени теоретические и экспериментальные исследования показали, что один из эффективных путей улучшения характеристик  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  - постоянных магнитов – это синтез композитов, включающих кристаллическую фазу как магнитотвердый компонент и аморфную фазу как магнитомягкий компонент. Концепция создания постоянного магнита на основе магнито жесткой и магнито мягкой (аморфной) фаз, была развита в работах [E.F.Kneller, R. Hawing. IEEE Trans. Mag., 1991, v. 27, p. 3588, R.Skomski, J.M.D. Coey. Phys. Rev. B, 1993, v. 48, 15812]. Основная идея концепции состояла в том, чтобы соединить два материала, из которых один обладает широкой петлей гистерезиса, а другой – высокой, хотя и узкой петлей гистерезиса. Соединение таких материалов позволило бы получить постоянный магнит с высокими значениями спонтанной намагниченностью и коэрцитивной силы. Имеющиеся в литературе [S.D.Bader. Rev. Mod. Phys., 2006, v. 78, p. 1] оценки показывают,

что магнитомягкая фаза должна иметь размер частиц сравнимый с толщиной доменной стенки магнито жесткой фазы, что составляет по порядку величины несколько нанометров. В противном случае в магнито мягкой фазе реализуется «скрученная» магнитная структура, вызывающая понижение значений коэрцитивной силы и намагниченности. К настоящему времени были предприняты различные попытки, чтобы получить аморфное состояние магнитов на основе  $R_2Fe_{14}B$ , например, с помощью размол в магнитном поле [N.Poudyal, V.Altunsevahir et al. J. Appl. Phys., 2004, v. 37, p. L45]. Однако, мы не нашли в литературе данных о магнитных свойствах  $R_2Fe_{14}B$  магнитов в аморфном состоянии. Нами впервые показано, (см. заключительный отчет по Государственному контракту от «08» июня 2009 г. № 02.518.11.7119), что аморфное состояние сплавов  $Nd_2Fe_{14}B$  и  $Er_2Fe_{14}B$  может быть получено воздействием быстрых нейтронов до флюенса  $2 \cdot 10^{19}$  н. В рамках данного проекта будут проведены исследования магнитных свойств радиационно-аморфизованных сплавов  $Nd_2Fe_{14}B$  и  $Er_2Fe_{14}B$  с помощью метода упругого когерентного рассеяния нейтронов. Как дополнительные методы будут использоваться магнитные методики: измерение спонтанной намагниченности и ее температурной зависимости, АС-восприимчивость.

Одной из главных характеристик аморфного магнетика является его функция магнитного распределения, дающая информацию о пространственном распределении магнитных атомов и распределении ориентаций их спинов. Для установления функции магнитного распределения в радиационно-аморфизованных  $Nd_2Fe_{14}B$  и  $Er_2Fe_{14}B$  будут измерены нейтронограммы при 10 и 350 К, определена их разностная нейтронограмма и проведен расчет на основе модели парамагнитного рассеяния нейтронов. В случае сплавов  $R_2Fe_{14}B$  такие эксперименты и расчеты будут выполнены впервые.

Чтобы выяснить зависимость магнитных свойств сплавов  $Nd_2Fe_{14}B$  и  $Er_2Fe_{14}B$  от степени аморфизации, будут измерены нейтронограммы этих сплавов после изохронных отжигов. Чтобы получить надежные данные о величине константы магнитной анизотропии в исходном сплаве  $Er_2Fe_{14}B$  и прошедшим стадию быстрого охлаждения будут определены температурные зависимости намагниченности редкоземельной и железных подрешеток. Используя эти зависимости и двухподрешеточную модель магнитной анизотропии соединений типа редкая земля-3d переходный металл будут рассчитаны первые константы анизотропии исходного и быстрозакаленного сплава а также будет оценена величина параметра обменного Er-Fe взаимодействия. Это позволит установить влияние процедуры быстрого охлаждения на основные магнитные свойства. Мы не обнаружили в литературе сведений о проведении подобных экспериментов.

За отчетный период проведены изохронные отжиги радиационно-аморфизованного сплава  $Nd_2Fe_{14}B$  в интервале температур от 22 до 450 °С. Нейтронограмма сплава до отжига

содержала один диффузный (полуширина, примерно, 12 угловых градусов) и три узких (полуширина, около, 1 углового градуса) рефлекса. Диффузный рефлекс обусловлен рассеянием нейтронов на основной фазе -  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , тогда как узкие рефлексы происходят от рассеяния нейтронов на допированной фазе –  $\alpha$ -железо. С увеличением температуры наблюдается отчетливое понижение интенсивности диффузного рефлекса, возникновение и рост интенсивностей структурных рефлексов (с инструментальной полушириной) основной фазы и увеличение интенсивностей рефлексов, обусловленных рассеянием нейтронов на  $\alpha$ -железе. Эти признаки указывают на начало кристаллизации сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

Отжиги будут продолжены до температуры устойчивости фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , которая составляет, согласно литературным данным, 600 – 650 °С.

### 1.5 Магнетизм интерметаллических соединений (Tb,Er)Ni<sub>5</sub>

Магнитные фазовые переходы в случайных системах являются одной из основных проблем физики магнетизма. По-видимому, наиболее интересными системами являются композиционно-разупорядоченные сплавы, полученные смешиванием двух соединений, имеющих конкурирующие взаимодействия, например, в которых крайние сплавы обладают конкурирующими типами магнитно-кристаллической анизотропии. К настоящему времени наиболее детально изучены два типа конкурирующих систем: сплавы с конкурирующими анизотропиями «легкая ось» - «легкая ось» (Изинг – Изинг взаимодействие) и «легкая ось» - «легкая плоскость» (Изинг – XY взаимодействие). Теории, основанные на модели среднего поля, предсказывают магнитную фазовую диаграмму с тремя упорядоченными фазами, разделенных четырьмя критическими линиями: две антиферромагнитные фазы, обладающие теми же свойствами как и крайние сплавы, и новая «смешанная фаза». Расчеты, использующие метод ренормализационных групп [S.Fishman, A.Aharony. Phys. Rev. B, 1978, v. 18, No. 7, p. 3507], показали, что четыре линии, разделяющие эти фазы, пересекаются в тетракритической точке, причем в «смешанной» фазе спины упорядочиваются независимо и вдоль собственных осей легкого намагничивания. Эти выводы были подтверждены экспериментальными исследованиями ряда систем с Изинг - Изинг связью. Но, в ряде случаев систем с Изинг - XY связью было обнаружено, что низкотемпературный переход исчезает и фазовая диаграмма содержит только три линии.

Поэтому, целью настоящего исследования является изучение магнитных фазовых переходов в Изинг-XY системе вблизи мульткритической точки. В качестве объектов исследования выбраны гексагональные соединения  $\text{Tb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ni}_5$ . В крайних соединениях спины ионов упорядочены в базисной плоскости ( $\text{TbNi}_5$ ) и вдоль гексагональной оси ( $\text{ErNi}_5$ ). Определение ориентации магнитных моментов в смешанных соединениях и установление

наличия (отсутствия) низкотемпературного фазового перехода в сплавах с концентрациями близких к мультикритической точке составляет конкретные задачи нашей работы. Кроме того, будет изучен магнитный фазовый переход типа несоизмеримая-соизмеримая структура, который также происходит при изменении концентрации  $x$ .

Исследованию магнитных систем с конкурирующими типами анизотропии посвящен ряд работ, выполненных группой Katsumata и др. [K.Katsumata, M.Kobayashi, T.Sato, Y.Miyako. Phys. Rev. B, 1979, v. 19, No. 5, p. 2700), K.Katsumata, S.M.Shapiro, M.Matsuda, G.Shirane, J.Tuchendler, Phys. Rev. B, 1992, v. 46, No. 22, p. 14906]. Они показали, что результаты магнитных и нейтронографических измерений антиферромагнитной Изинг-Изинг системы  $Fe_{1-x}Co_xCl_2 - 2H_2O$  согласуются с предсказаниями теории. Однако, экспериментальные данные, полученные группой [P.Wong, P.M.Horn, R.J.Birgeneau, C.R.Safinya, G.Shirane. Phys. Rev. Lett., 1980, v. 45, No. 24, p. 1974)], свидетельствуют, что только две верхние линии на диаграмме антиферромагнитной системы  $Fe_{1-x}Co_xCl_2$ , являются четко определенными границами фазовых переходов, тогда как две нижних линии указывают на существование размытых фазовых переходов. Исследование ферромагнитных систем с конкурирующими анизотропиями выполнено впервые в работе [N.I.Kourov, A.G.Kuchin, A.S.Ermolenko. ФММ, 1991, т. 71, в. 5, с. 63]. На основании магнитных измерений они сделали вывод, фазовая диаграмма ферромагнитных Изинг-XY систем типа  $R'_{1-x}R''_xNi_5$  содержит четыре прямых линии, пересекающихся в тетракритической точке. Отметим, что магнитное состояние сплава в системе  $R'_{1-x}R''_xNi_5$  чрезвычайно чувствительно к внешнему магнитному полю. Поэтому, строгий вывод о наличии или отсутствии фазовых переходов в этой системе можно сделать только на основании нейтронографического исследования.

За отчетный период выполнены следующие работы. Проведены расчеты картин дифракции поляризованных нейтронов на монокристалле  $TbNi_5$ . Установлены температурные зависимости интенсивностей магнитных брэгговских рефлексов (100), (001) и (101) и соответствующих им сателлитов. Получены также температурные зависимости поляризации этих рефлексов и стеллитов. Сделан вывод, что рассеяние поляризованных нейтронов на сателлитах приводит к нон-спин-флип рассеянию, что позволяет уточнить модель несоизмеримой магнитной структуры  $TbNi_5$ : модулированная компонента магнитного момента иона тербия направлена вдоль ферромагнитной компоненты и параллельно вектору поляризации, а не перпендикулярно ферромагнитной компоненте, как это считалось на основании данных неполяризованных нейтронов. Температурные зависимости поляризации нейтронов, рассеянных как на брэгговских рефлексах так и на сателлитах свидетельствуют о

существовании гистерезиса (около, 5 К) в области фазового перехода «FAN – подобная – look in структура».

## **1.6 Слоистые сверхпроводники нового поколения – пниктиды и халькогениды переходных металлов на основе железа**

Необходимость теоретических и экспериментальных исследований систем с сильными электронными корреляциями очевидна, поскольку, 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, в частности, слоистые сверхпроводники нового поколения – пниктиды и халькогениды переходных металлов на основе железа типа 1111 (Me)Fe(Ni,Co)AsF<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub> (Me=La,Ce,Nd,Pr,Sm,Tb...), 111 (Me)Fe<sub>1</sub>As<sub>1</sub> (Me=Li,Na,Tm...), 122 (Me)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (Me=Ba,K,Ca,Eu...), FeSe(Te), сверхпроводники с низкой концентрацией носителей заряда (Cu<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>, легированный бором алмаз, Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4+δ</sub> при x=0.14 ), высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) основе меди и недавно открытые сверхпроводники (Me)<sub>x</sub> Fe<sub>2-δ</sub> Se<sub>2</sub> (T<sub>c</sub> ~ 30К, Me=K,Rb,Cs,Tl...), в которых однозначно установлено сосуществование сверхпроводимости и антиферромагнетизма.

Несмотря на интенсивные экспериментальные и теоретические исследования этих систем [М.В.Садовский, УФН, 2008, т. 178, № 12, с. 1243], также как и систем ВТСП-типа, механизм и тип спаривания однозначно не установлены, хотя многие свойства нормального состояния (например, топология поверхности Ферми и ее основные численные параметры) известны в настоящее время с довольно высокой точностью. Общим моментом фазовых диаграмм этих систем с сильными электронными корреляциями является то, что сверхпроводимость в них возникает при легировании материала в основном состоянии и (предположительно) исчезает при достаточно высокой концентрации носителей заряда. Основное состояние этих систем различается: для пниктидов – это состояние с волной спиновой плотности, Cu<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> – состояние с волной зарядовой плотности, алмаза – диэлектрик с энергетической щелью порядка 5.5 эВ, для ВТСП-систем типа YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> или Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> – антиферромагнитный моттовский диэлектрик. Однако именно близость этих систем к упорядоченным магнитным или электронным фазам является основанием предполагать «экзотическую» сверхпроводимость того или иного типа с нефононным механизмом спаривания.

Изучение влияния облучения быстрыми нейтронами и другими высокоэнергетическими частицами на электронные, магнитные и др. свойства материалов позволяет получить новую информацию о свойствах исходной (упорядоченной) системы: механизме спаривания, симметрии сверхпроводящей щели и т.д. При выяснении влияния структурного беспорядка

на сверхпроводимость в новых материалах крайне перспективным является совместный анализ данных макро- и локальных методов исследования, полученных на одних и тех же структурно аттестованных образцах [А.Е.Karkin, B.N.Goshchitskii, *Particles & Nuclei* **37**, 807 (2006)].

Облучение нейтронами, в отличие от облучения другими высокоэнергетическими частицами (ионами, электронами), является наилучшим методом создания дефектов атомного масштаба (атомного беспорядка) в массивных кристаллических материалах при сохранении стехиометрического состава. Подобные исследования свойств новых сверхпроводников начаты в России (ИФМ УрО РАН) и за рубежом [А.Е.Karkin, J.Werner, G.Behr, B.N.Goshchitskii. Neutron-Irradiation Effects in  $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$  Superconductor. *Phys. Rev. B*, 2009, v. 80, 174512].

За отчетный период выполнены следующие работы:

- Проведено исследование электросопротивления  $\rho(T)$ , коэффициента Холла  $R_H(T)$ , температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  и наклона второго критического поля  $-dH_{c2}/dT$  поли- и моно-кристаллических образцов Fe-содержащего сверхпроводника  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ , облученного быстрыми нейтронами. Показано, что облучение приводит к быстрому подавлению  $T_c$ ; аналогично тому, что наблюдалось ранее в FeAs-содержащем сверхпроводнике  $\text{La}(\text{O-F})\text{FeAs}$ . Такое поведение является следствием сильных распаривающих эффектов из-за немагнитного рассеяния радиационными дефектами, возникающее в этих необычных сверхпроводниках со знакопеременным параметром порядка ( $s^\pm$  модель). Некоторые характерные для высокотемпературных сверхпроводников корреляции между свойствами нормального и сверхпроводящего состояний наблюдаются также и в  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ . Во-первых, это соотношение  $-dH_{c2}/dT \sim T_c$ , которое позволяет отнести соединение  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  к сверхпроводникам второго рода в чистом пределе. Во-вторых, это корреляция линейного низкотемпературного коэффициента, возникающего из-за рассеяния на АФМ флуктуациях, с величиной  $T_c$ , что свидетельствует о непосредственной связи магнетизма и сверхпроводимости. Полученные данные указывают на необычный (нефононный) механизм сверхпроводимости в  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  и, вероятно, во многих других соединениях на основе Fe и других магнитных элементов, исследование которых методом радиационного разупорядочения представляется весьма перспективным.
- Проведены синтез, облучение быстрыми нейтронами и исследование свойств нормального и сверхпроводящего состояний монокристаллических  $\text{Me}(\text{Fe-Co})_2\text{As}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Eu}$ ). Показано, что облучение приводит к быстрому подавлению  $T_c$ ; аналогично тому, как это наблюдалось в других Fe-содержащих сверхпроводниках.

- Проведены синтез, облучение быстрыми нейтронами и исследование свойств нормального и сверхпроводящего состояний соединения с нецентросимметричной структурой  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ . Показано, что облучение приводит к значительному уменьшению  $T_c$ , не характерному для сверхпроводников с сильным электрон-фононным взаимодействием.

### **1.7 Радиационные эффекты в ферритных или мартенситных (в том числе дисперсно-упрочненных оксидами) сталях**

Современная концепция развития энергетики России предполагает ускоренное развитие атомной энергетики на быстрых нейтронах. Одним из негативных факторов, сдерживающих строительство и использование реакторов на быстрых нейтронах, является отсутствие радиационно-стойких сталей для оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ), которые бы выдерживали повреждающую дозу нейтронного облучения до 120 сна без значительного распухания и обладали повышенными характеристиками жаропрочности. Наиболее перспективным выходом из этой ситуации во всем мире (Япония, Франция, США) считается переход на менее распухающие дисперсно-упрочненные оксидами (ДУО) стали с ОЦК решеткой, получаемые методом механического легирования стальных порошков в шаровых мельницах. Однако развиваемый во всем мире метод механического легирования реакторных сталей является чрезвычайно энергоёмким и длится десятки часов вследствие возникающих затруднений с первичным деформационным растворением в матрице сталей достаточно крупных первичных оксидов  $\text{Y}_2\text{O}_3$  с высокой энергией межатомной связи, что необходимо для последующего выделения вторичных иттриевых нанооксидов (размером 2-4 нм) в процессе высокотемпературного спекания механолегированной смеси. В работах сотрудников ИФМ УрО РАН принципиально показано, что процесс механолегирования реакторных сталей кислородом можно значительно сократить по времени, если использовать малоустойчивые оксиды железа при холодной деформации, генерирующей большое количество точечных дефектов. Однако, накопленных данных по влиянию облучения на структуру, охрупчивание и другие свойства новых ферритных или мартенситных (в том числе ДУО) сталей еще недостаточно, чтобы делать окончательный вывод об их применении в качестве оболочек ТВЭЛов реакторов на быстрых нейтронах. Необходимо исследовать нейтронное воздействие на новые ферритные и мартенситные (в том числе на ДУО с ОЦК и более пластичные аустенитные ДУО с ГЦК решетками) стали.

В ИФМ УрО РАН выполнен цикл работ по свойствам конструкционных сталей, используемых в атомных реакторах, а также рассматриваемых в качестве кандидатных материалов для разработки термоядерных реакторов. При этом изучались процессы радиационного распухания, образования пор и т.д.

Начато комплексное исследование перспективных для реакторов на быстрых нейтронах конструкционных (в том числе, ДУО) сталей, позволяющих, в принципе, создать нераспухающие оболочки ТВЭЛов с рекордными значениями жаропрочности при 700-800 С и обеспечить выгорание ядерного топлива до 18% и выше. Установлено, что В ДУО-стали с (содержанием  $Y_2O_3$  на уровне 0,4 вес %) при охлаждении от комнатной температуры до азотной наблюдается полная потеря пластичности, а в матрице - ферритном сплаве Fe-13Cr степень охрупчивания составляет 40 %. Облучение быстрыми нейтронами при 80 К до  $10^{19} \text{ см}^{-2}$  приводит к дальнейшему охрупчиванию сплава Fe-13Cr-флюенса 1,5 до 75 %, а в ДУО стали полная потеря пластичности сохраняется. При отжиге происходит дальнейшее охрупчивание сплава Fe-13Cr, а в ДУО-стали происходит небольшое увеличение пластичности [В.Л.Арбузов, Б.Н.Гощицкий, В.В.Сагарадзе, С.Е.Данилов. Накопление и отжиг радиационных дефектов при электронном и нейтронном низкотемпературных облучениях в ODS-сплавах и сплавах Fe-Cr. ФММ, 2010, т. 110, № 4, с. 384; В.Л.Арбузов, Б.Н.Гощицкий, С.Е.Данилов, Ю.Н.Зуев, А.Е.Карькин, В.В.Сагарадзе. Радиационные дефекты и водород в аустенитной и аустенитно-мартенситной сталях при низкотемпературном нейтронном облучении. ФММ, 2010, т. 109, № 3, с. 326.]

За отчетный период проведено систематическое исследование влияния радиационных нагрузок на свойства чистых металлов (альфа-железо и никель) и конструкционных материалов (аустенитная сталь) с использованием эксперимента и теоретических методик, основанных на атомистическом моделировании. В 2010 году были изготовлены, аттестованы и облучены быстрыми нейтронами образцы никеля и аустенитной стали. В 2011 году выполнены экспериментальные исследования процессов образования и кластеризации радиационных дефектов в никеле при каскадном (нейтронном) и бескасадном (электронном) облучениях и пострadiационном отжиге с целью изучения формирования дислокационной структуры дефектов в процессе облучения и пострadiационного отжига, а также микронапряжений, возникающих в облучаемых материалах за счёт введения радиационных дефектов.

Выполнены измерения малоуглового рассеяния нейтронов на никеле в исходном состоянии и облученные флюенсом  $1 \times 10^{18}$  и  $1 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ . Результаты представлены на рис. 13.

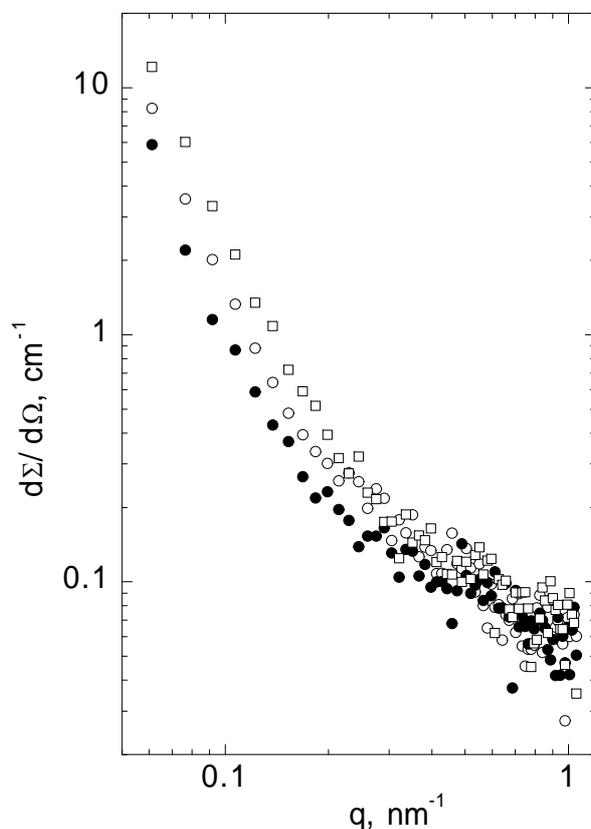


Рисунок 13. Угловая зависимость сечений малоуглового рассеяния нейтронов на никеле, облученном флюенсом  $\Phi=0$  (светлые кружки),  $\Phi=1 \times 10^{18}$  (темные кружки) и  $\Phi=1 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$  (квадратики)

Как видно из рисунка, эффект малоуглового рассеяния наблюдается на всех трех образцах, хотя его величина мала. Все наблюдаемые зависимости имеют примерно одинаковый вид и несколько различаются по величине сечений. Минимальная величина эффекта наблюдается на облученном образце с минимальным флюенсом. По нашему мнению, это связано с тем, что в этом образце произошел частичный радиационный отжиг неоднородностей, имевшихся в исходном никеле. Рост флюенса приводит к увеличению сечений рассеяния (верхняя кривая на рис. 13).

На рис. 14 показана разностная кривая, полученная вычитанием сечений  $d\Sigma/d\Omega(\Phi=1 \times 10^{19}) - d\Sigma/d\Omega(\Phi=1 \times 10^{18})$ . Она отражает изменения, произошедшие в надатомной структуре образца под действием облучения быстрыми нейтронами. Картинка, представленная на рис. 14, есть результат рассеяния на вакансионных кластерах, возникших при облучении. Обработка полученных данных позволит получить информацию об этих образованиях.

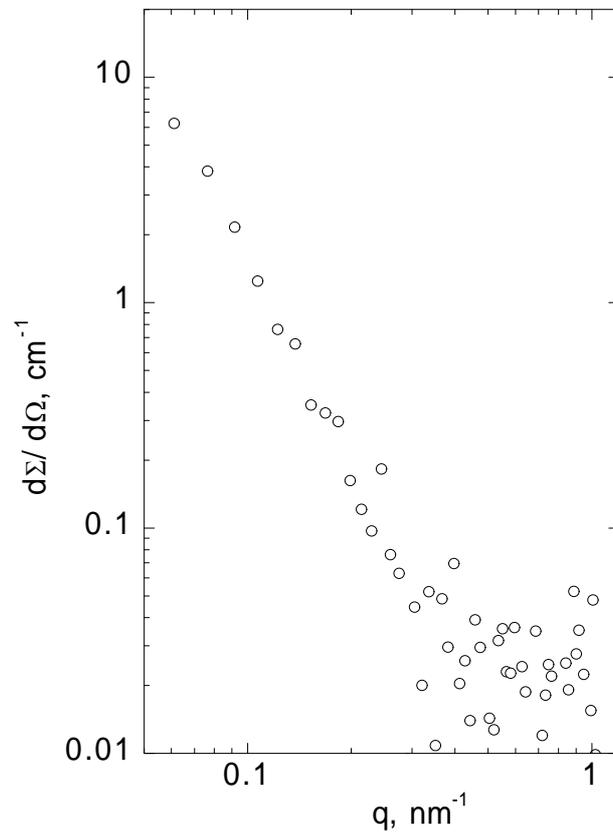


Рисунок 14. Разностная кривая, полученная вычитанием сечений, измеренных на образцах, облученных флюенсами  $\Phi=1 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$  и  $\Phi=1 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$

## **2 Сведения об услугах коллективного пользования**

В 2011 году на пяти экспериментальных установках атомного реактора ИВВ-2М, доступных для внешних пользователей, оказываются услуги в проведении нейтронных исследований кристаллических и магнитных структур, фазовых переходов и возбуждений в металлах, сплавах и соединениях, в том числе, облученных быстрыми нейтронами. При этом НМК ИФМ УрО РАН осуществляет инженерно-техническое обеспечение работ.

Услуги коллективного пользования регулярно предоставляются следующим организациям УрО РАН в рамках Соглашений, заключенных с ними:

1. Институту химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург,
2. Уральскому государственному университету им. А.М.Горького
3. Институту высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург,
4. Институту металлургии УрО РАН, Екатеринбург.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

### **Краткие выводы**

Выполнены все предусмотренные Техническим заданием и Календарным планом работы первого этапа в рамках НИР по теме: «Механизмы структурно-фазовых изменений при радиационных воздействиях: исследование методом нейтронной дифракции и радиационного разупорядочения структурных особенностей физических свойств наномодифицированных магнетиков, сверхпроводников, полупроводников и перспективных конструкционных и функциональных материалов в исходном и облученном быстрыми нейтронами состояниях 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 «2011-1.8-518-003-045»), выполняемой в рамках федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», является Решение Конкурсной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации №2011-1.8-5.2-ИР1 (протокол от 25 апреля 2011 г. № 9), в соответствии с которым заключен государственный контракт от «12» мая 2011 г. № 16.518.11.7032.

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

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

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

1. Синтезированы образцы системы  $\text{LiMnP}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_4$  ( $x = 0; 0.05; 0.10; 0.15$ ). Уточнены структурные параметры (координаты ионов, коэффициенты заполнения кристаллографических позиций ионами, тепловые факторы, периоды решетки и пр.). Установлено, что все исследуемые образцы обладают орторомбической структурой типа оливина и описываются пространственной группой  $\text{Pnma}$ . Анализ экспериментальных картин нейтронной дифракции показал, что при низких температурах во всех образцах реализуется четко выраженный дальний антиферромагнитный порядок с волновым вектором  $\mathbf{k} = 2\pi/b$  (010), магнитные моменты ионов  $\text{Mn}^{2+}$  направлены навстречу друг другу вдоль оси  $a$ . Температура Нееля, определенная как точка исчезновения когерентного магнитного рассеяния, равна 34.5(5) К. Аналогичная антиферромагнитная структура реализуется и в нелегированном образце. Совпадают даже и магнитные моменты на ион марганца (4.30(2) $m_B$  ( $T=10$  К) у недопированного и 4.33(3) $m_B$  ( $T=13$  К) у допированного), близки и температуры Нееля. Показано, что при 35 К антиферромагнитный рефлекс (010) отсутствует. Таким образом, легирование ионами ванадия практически не влияет на характер магнитного упорядочения в  $\text{LiMnP}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_4$ . В принципе это физически разумно, т.к. ионы ванадия локализуются в фосфорной подрешетке, и практически не возмущают косвенный обмен  $\text{Mn}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{2+}$ , ответственный за магнитное упорядочение.
2. Методом дифракции тепловых нейтронов исследовано структурное состояние кристалла  $\text{Zn}_{0.99}\text{Cd}_{0.01}\text{Se}$  при 78К и 300К. Обнаружено, что дифракционные картины кристалла содержат области диффузного рассеяния, сосредоточенные в окрестности базисных структурных рефлексов, которые не зависят от температуры. Показано, что эффекты диффузного рассеяния обусловлены поперечными смещениями атомов решетки, индуцированными примесями ионов  $\text{Gd}^{2+}$ , линейные размеры которых существенно превышают размеры  $\text{Zn}^{2+}$ . Полученные результаты позволяют построить картину влияния ионов кадмия на структурное состояние исследованного кристалла.
3. Проведены изохронные отжиги радиационно-аморфизованного сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  в интервале температур от 22 до 450 °С. Нейтронограмма сплава до отжига содержала один диффузный (полуширина, примерно, 12 угловых градусов) и три узких (полуширина, около, 1 углового градуса) рефлекса. Диффузный рефлекса обусловлен рассеянием нейтронов на основной фаз -  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , тогда как узкие рефлексы происходят от рассеяния нейтронов на допированной фазе –  $\alpha$ -железо. С увеличением температуры наблюдается отчетливое понижение интенсивности диффузного рефлекса, возникновение и рост интенсивностей структурных рефлексов ( с инструментальной полушириной) основной фазы и увеличение интенсивностей рефлексов, обусловленных рассеянием нейтронов на  $\alpha$ -железе. Эти признаки указывают на начало кристаллизации сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

4. Проведены расчеты картин дифракции поляризованных нейтронов на монокристалле TbNi<sub>5</sub>. Установлены температурные зависимости интенсивностей магнитных брэгговских рефлексов (100), (001) и (101) и соответствующих им сателлитов. Получены также температурные зависимости поляризации этих рефлексов и сателлитов. Сделан вывод, что рассеяние поляризованных нейтронов на сателлитах приводит к нон-спин-флип рассеянию, что позволяет уточнить модель несоизмеримой магнитной структуры TbNi<sub>5</sub>: модулированная компонента магнитного момента иона тербия направлена вдоль ферромагнитной компоненты и параллельно вектору поляризации, а не перпендикулярно ферромагнитной компоненте, как это считалось на основании данных неполяризованных нейтронов. Температурные зависимости поляризации нейтронов, рассеянных как на брэгговских рефлексах так и на сателлитах свидетельствуют о существовании гистерезиса (около, 5 K) в области фазового перехода «FAN – подобная – look in структура».
5. Проведено исследование электросопротивления  $\rho(T)$ , коэффициента Холла  $R_H(T)$ , температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  и наклона второго критического поля  $-dH_{c2}/dT$  поли- и моно-кристаллических образцов Fe-содержащего сверхпроводника Lu<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>, облученного быстрыми нейтронами. Показано, что облучение приводит к быстрому подавлению  $T_c$ ; аналогично тому, что наблюдалось ранее в FeAs-содержащем сверхпроводнике La(O-F)FeAs. Такое поведение является следствием сильных распаривающих эффектов из-за немагнитного рассеяния радиационными дефектами, возникающее в этих необычных сверхпроводниках со знакопеременным параметром порядка ( $s^\pm$  модель). Некоторые характерные для высокотемпературных сверхпроводников корреляции между свойствами нормального и сверхпроводящего состояний наблюдаются также и в Lu<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>. Во-первых, это соотношение  $-dH_{c2}/dT \sim T_c$ , которое позволяет отнести соединение Lu<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> к сверхпроводникам второго рода в чистом пределе. Во-вторых, это корреляция линейного низкотемпературного коэффициента, возникающего из-за рассеяния на АФМ флуктуациях, с величиной  $T_c$ , что свидетельствует о непосредственной связи магнетизма и сверхпроводимости. Полученные данные указывают на необычный (нефононный) механизм сверхпроводимости в Lu<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> и, вероятно, во многих других соединениях на основе Fe и других магнитных элементов, исследование которых методом радиационного разупорядочения представляется весьма перспективным.
6. Проведены синтез, облучение быстрыми нейтронами и исследование свойств нормального и сверхпроводящего состояний монокристаллических Me(Fe-Co)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (Me = Ba, K, Ca, Eu). Показано, что облучение приводит к быстрому подавлению  $T_c$ ; аналогично тому, как это наблюдалось в других Fe-содержащих сверхпроводниках.
7. Проведены синтез, облучение быстрыми нейтронами и исследование свойств норма-

льного и сверхпроводящего состояний соединения с нецентросимметричной структурой  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ . Показано, что облучение приводит к значительному уменьшению  $T_c$ , не характерному для сверхпроводников с сильным электрон-фононным взаимодействием.

8. В рамках исследования влияния радиационных нагрузок на свойства чистых металлов (альфа-железо и никель) и конструкционных материалов (аустенитная сталь) выполнены измерения малоуглового рассеяния нейтронов на никеле в исходном состоянии и облученные флюенсом  $1 \times 10^{18}$  и  $1 \times 10^{19}$   $\text{см}^{-2}$ . Установлено, что эффект малоуглового рассеяния наблюдается на всех трех образцах, хотя его величина мала. Все наблюдаемые зависимости имеют примерно одинаковый вид, но несколько различаются по величине сечений. Минимальная величина эффекта наблюдается на облученном образце с минимальным флюенсом. По нашему мнению, это связано с тем, что в этом образце произошел частичный радиационный отжиг неоднородностей, имевшихся в исходном никеле. Рост флюенса приводит к увеличению сечений рассеяния. Разностная кривая, полученная вычитанием сечений  $d\Sigma/d\Omega(\Phi=1 \times 10^{19}) - d\Sigma/d\Omega(\Phi=1 \times 10^{18})$ , отражает изменения, произошедшие в надатомной структуре образца под действием облучения быстрыми нейтронами, и представляет результат рассеяния на вакансионных кластерах, возникших при облучении. В настоящее время ведется обработка полученных данных, что позволит получить информацию об этих образованиях.

По результатам проведенных научных исследований в 2011 году опубликовано 11 статей, подготовлены и сделаны 13 докладов на конференциях.

В соответствии с Техническим заданием и Календарным планом на 1-ом этапе исследований также подготовлены Отчет о патентных исследованиях и Обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы по новым материалам, исследуемым в рамках проекта, и использованию нейтронных и радиационных методов в нанотехнологиях и материаловедении (оформлены отдельно).

## Список публикаций

## Статьи в реферируемых журналах:

1. A.N.Pirogov, S.G.Bogdanov, Y.N.Choi, E.V.Rozenfeld, Y.Choi, Yu.N.Skryabin. Spin-reorientation transition in rare-earth intermetallics// Sol. St. Phenom., 2011, v.168-169, pp. 138-141.
2. N.V.Baranov, N.V.Selezneva, V.G.Pleshchev, N.V.Mushnikov, V.I.Maksimov. Magnetic structure and properties of intercalated compound  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ // Sol. St. Phenom., 2011, v. 168-169, pp. 157- 160.
3. A.E.Teplykh, S.G.Bogdanov, Y.Choi, N.V.Kudrevatykh, A.N.Pirogov, A.G.Popov, Yu.N.Skryabin, V.P.Vyatkin. Determination of texture degree of NdFeB magnets by means of neutron diffraction// Sol. St. Phenom., 2011, v. 168-169, pp. 161-169.
4. N.Mironova-Ulmane, A.Kuzmin, J.Grabis, I.Sildos, V.I.Voronin, I.F.Berger, V.A.Kazantsev. Structural and magnetic properties of nickel-oxide nanopowders// Sol. St. Phenom., 2011, v. 168-169, pp. 341-344.
5. Yu.G.Chukalkin, A.E.Teplykh. Magnetic states of  $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$  garnets// Sol. St. Phenom., 2011, v. 168-169, pp. 477-480.
6. С.Г.Богданов, Ю.А.Дорофеев, А.Н.Пирогов, Ю.Н.Скрябин, А.Е.Теплых, Л.М.Шарыгин. Атомная и надатомная структуры твердых растворов оксидов циркония и кальция// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2011, в. 6, с. 76-82.
7. А.П.Вохмянин. Симметричный анализ возможных в  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  магнитных структур с волновым вектором  $k_6 = \frac{1}{2}b_3$  // ФММ, 2011, т. 112, в. 2, с. 124-133.
8. С.Ф.Дубинин, В.И.Максимов, В.Д.Пархоменко, В.И.Соколов, А.Н.Баранов, П.С.Соколов, Ю.А.Дорофеев. Тонкая структура и магнетизм кубического оксидного соединения  $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$ // ФТТ, 2011, т. 53, в. 7, с. 1292-1296.
9. Ю.Н.Скрябин. Теория рассеяния нейтронов в магнетиках// ТМФ, 2011, (сентябрь).
10. В. В. Сагарадзе, В. И. Воронин, И. Ф. Бергер, Е. Г. Волкова, Б. Н. Гощицкий. Изменение структуры и микроискажений в аустенитной Cr–Ni–Ti стали при старении// ФММ, 2011, т. 112, № 5, с. 1–9.
11. A. E. Karkin, M. R. Yangirov, Yu. N. Akshentsev and B. N. Goshchitskii. Superconductivity in iron silicide  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  probed by radiation-induced disordering// Phys. Rev. **B 84**, 054541 (2011).

## Доклады на международных и российских конференциях:

*Межотраслевая научно-техническая конференция «Исследовательскому комплексу ИВВ-2М – 45 лет», Заречный, 26-27 мая 2011. Тезисы докладов, Заречный: ОАО «ИРМ», 2011, 71 с.*

1. И.Ф.Бергер, В.И.Воронин, Б.Н.Гощицкий. Влияние облучения быстрыми нейтронами на сталь 40Х4Г18Ф после разной предварительной обработки. с. 27.
2. В.И.Бобровский. Теория разрешения порошковых нейтронных дифрактометров и ее приложение для модернизации парка приборов на реакторе ИВВ-2М. с. 56.
3. С.Г.Богданов. Малоугловое рассеяние нейтронов в исследованиях надатомной структуры вещества. с. 54.
4. Э.З.Валиев, И.Ф.Бергер, В.И.Воронин, В.А.Казанцев. Влияние нейтронного облучения на магнитные и тепловые свойства ферромагнетика  $\text{La}(\text{Fe}_{0.86}\text{Si}_{0.14})_{11}$ . с. 22.
5. В.И.Воронин, И.Ф.Бергер, Б.Н.Гощицкий. Использование нейтронного дифрактометра высокого разрешения Д7А на реакторе ИВВ-2М для изучения структуры материалов в экстремальных условиях (температура, давление, облучение нейтронами, механическая нагрузка). с. 55.
6. С.Ф.Дубинин, В.И.Максимов, В.Д.Пархоменко. Нейтрон-дифракционные исследования протяженности наноискажений в кристаллической решетке низколегированного разбавленного магнитного полупроводника  $\text{Zn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{Se}$ . с. 24.
7. А.Ф.Губкин, П.Е.Терентьев, Е.А.Шерстобитова, А.В.Королев, А.Е.Теплых, Н.В.Баранов. Применение метода упругого рассеяния нейтронов для исследования магнитного состояния редкоземельных интерметаллидов  $\text{R}_3\text{Pd}_2$ .
8. В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, В.Д.Пархоменко. Нейтронографические исследования тонких особенностей кристаллической структуры полупроводниковых соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ , легированных магнитоактивными 3d-ионами. с. 23.
9. В.Д.Пархоменко, С.Ф.Дубинин, В.И.Максимов. Структурное состояние радиационно-модифицированного монокристалла  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ . с. 22.
10. Ю.Н.Скрябин. Использование реактора ИВВ-2М в исследованиях конденсированного состояния. с. 53.
11. Е.А.Шерстобитова, А.Ф.Губкин, А.Н.Пирогов, Н.В.Мушников. Нейтронографическое исследование влияния гидрирования на магнитные свойства и структуру соединений  $\text{ErFe}_2\text{H}_{3.1}$ . с. 26.

*10-я летняя школа по физике конденсированного состояния "Исследование фазовых переходов методами нейтронографии, мюонной и фотонной спектроскопии", 13-19 августа 2011,г. Цуг, Швейцария.*

12. Gubkin A.F., Terent'ev P.E., Sherstobitova E.A., Korolev A.V, Teplykh A.E., Baranov N.V.  
Frustrated magnetic states in rare-earth intermetallic compounds  $R_5Pd_2$ .
13. E. Sherstobitova, A. Gubkin, P. Terent'ev, A. Pirogov, N. Mushnikov. Influence of hydrogenation on magnetic and structure properties of  $ErFe_2$ .

## **ОБЗОР И АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ, НОРМАТИВНОЙ, МЕТОДИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ПО НОВЫМ МАТЕРИАЛАМ, ИССЛЕДУЕМЫМ В РАМКАХ ПРОЕКТА, И ИСПОЛЬЗОВАНИЮ НЕЙТРОННЫХ И РАДИАЦИОННЫХ МЕТОДОВ В НАНОТЕХНОЛОГИЯХ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

Данный обзор выполнен в соответствии с Техническим заданием Государственного контракта № 16.518.11.7032 от 12 мая 2011 года «Механизмы структурно-фазовых изменений при радиационных воздействиях: исследование методом нейтронной дифракции и радиационного разупорядочения структурных особенностей физических свойств наномодифицированных магнетиков, сверхпроводников, полупроводников и перспективных конструкционных и функциональных материалов в исходном и облученном быстрыми нейтронами состояниях на УСУ «Исследовательский водо-водяной атомный реактор ИВВ-2М, рег.№ 01-34 (Нейтронный материаловедческий комплекс Института физики металлов УрО РАН)», ИВВ-2М (НМК ИФМ)»

### **Введение**

Методы, основанные на использовании потоков тепловых и быстрых нейтронов, предоставляют уникальные возможности для получения научной информации. Проведение структурных исследований вещества нейтронными методами оказывается возможным благодаря тому факту, что дебройлеровская длина волны тепловых нейтронов по порядку величины сопоставима с межатомными расстояниями в конденсированных средах (жидкостях и твердых телах). По этому параметру нейтроны идентичны рентгеновским лучам, благодаря чему подходы и методы структурной рентгенографии применимы и в нейтронографии. Вместе с тем, благодаря некоторым специфическим особенностям нейтронного излучения его использование существенно дополняет и расширяет возможности рентгеновской дифракции. Прежде всего – это наличие у нейтрона магнитного момента, что делает его незаменимым инструментом в изучении магнитных структур. Другое важное отличие нейтронов от рентгеновских лучей заключается в нерегулярной (случайной) зависимости величины амплитуды рассеяния нейтронов от атомного номера химического элемента. Благодаря этому методом нейтронной дифракции можно исследовать сплавы и соединения, содержащие химические элементы с близкими атомными номерами, или позиционировать легкие элементы на фоне тяжелых. Для проведения таких исследований Отдел работ на атомном реакторе Института физики металлов УрО РАН располагает необходимым набором нейтронных дифрактометров.

В последние годы в мире широкое развитие получили фундаментальные и прикладные исследования, посвященные изучению нового класса веществ – так называемых наноматериалов. В отличие от традиционных кристаллических материалов (металлов, сплавов, соединений) основой строения наноматериалов является не совершенная кристаллическая решетка, а усложненная (как правило, искусственно с помощью различных технологических приемов) кристаллическая структура, в которой созданы ультрамелкие образования, существенно изменяющие свойства исходного материала. Поэтому знание тонких особенностей структурного состояния наноматериалов играет ключевую роль в выяснении физических механизмов формирования их экстремальных свойств (магнитных, электронных, каталитических, сорбционных, механических и других). Методы, основанные на малоугловом рассеянии нейтронов (МУРН) и рентгеновских лучей, являются единственным прямым средством исследования фрактальных свойств вещества. При этом именно малоугловое рассеяние нейтронов позволяет получить наиболее полные данные.

В ИФМ УрО РАН интенсивно ведется изучение эффектов, вызванных облучением различных систем потоками быстрых нейтронов (радиационное разупорядочение атомного масштаба). В качестве средства радиационного разупорядочения нейтроны, в отличие от заряженных частиц (протоны, электроны), обеспечивают практически макрооднородное по объему облучение массивных образцов. Помимо того, что такое воздействие является следствием эксплуатации материалов в технике специального назначения, оно является также уникальным технологическим приемом, позволяющим получать состояния вещества зачастую недостижимые никакими другими методами. При этом, поскольку облучение быстрыми нейтронами является каскадообразующим, в облучаемой однородной матрице возникают микроскопические области радиационных повреждений с перестроенной структурой, что фактически превращает исходную матрицу в наноматериал. Изучение отклика кристаллов на такое воздействие позволяет получать уникальную информацию об особенностях их электронной и решеточной подсистем, определяющих экстремальные физические свойства вещества в исходном, необлученном состоянии. Главным методом изучения трансформаций структурного состояния облученных быстрыми нейтронами веществ является метод дифракции тепловых нейтронов. В результате этих исследований устанавливаются пространственные картины послекаскадных областей, обусловленных торможением первично выбитых быстрыми нейтронами атомов в кристаллической решетке сплавов и соединений, а также микроскопические механизмы, определяющие физические свойства указанных сплавов и соединений в неравновесных состояниях после радиационного воздействия.

## 1 Нейтронные и радиационные методы в нанотехнологиях и материаловедении

В настоящее время в современной промышленности и технике широко применяются новые материалы, способные обеспечить работу изделий в разнообразных, зачастую экстремальных условиях, продлить ресурс их работы, или сделать более технологичным их производство. Отличительной особенностью многих из этих материалов является их многокомпонентный характер, как, например, у наноматериалов, продуктов порошковой металлургии, различных интерметаллидов и т.д.. В связи с этим остро стоит проблема исследования поведения многокомпонентных систем, причем не только на макро-, но и на микроуровне, т.е. требуется получение данных о поведении зерен, слагающих данные материалы, о процессах, развивающихся на их границах. Очень важно иметь возможности исследовать поведение материалов “in situ”, т.е. непосредственно в процессе приложения к ним различных воздействий и нагрузок, а также иметь устройства, обеспечивающие неразрушающий контроль готовых изделий.

Для исследования состояния материалов уже много лет используются различные методики: дифракция рентгеновских лучей и электронов, ультразвуковое сканирование, различные магнитные методики (измерения магнитной индукции, проницаемости, анизотропии, эффекта Баркхаузена, магнитоакустических эффектов). Однако все эти методы имеют определенные ограничения. Например, с помощью рассеяния рентгеновских лучей можно исследовать напряжения только вблизи поверхности материала вследствие их малой глубины проникновения (~100 мкм). Применение магнитных методов ограничено ферромагнитными материалами. На результаты, получаемые с помощью магнитных и ультразвуковых методов, сильное влияние оказывает наличие текстуры в образце и т.д. Поэтому в мире все большее внимание уделяется использованию нейтронографических методик для исследования внутреннего (объемного) состояния материалов и изделий.

Внутренние напряжения в материалах оказывают значительное влияние на их свойства, такие как прочность, усталостная прочность, трещиностойкость и т.д. Нейтронография представляет собой мощный инструмент для анализа микронапряжений по глубине материала или изделия. В принципе, при этом не требуются специально подготовленные образцы, а могут анализироваться прямо готовые изделия. Физическая основа этой методики заключается в измерении изменений параметров кристаллической решетки в разных точках образца и определении таким образом распределения напряжений с субмиллиметровым разрешением.

Важно также отметить, что использование в научных целях потоков нейтронов оказалось исключительно поливариантным – к настоящему времени развито огромное количество методов исследования с их применением, сконструировано и построено большое число разнообразных нейтронно-оптических приборов.

К настоящему времени сложился устойчивый набор регулярных международных и отечественных конференций по нейтронной тематике, на которых весьма полно представляются все последние достижения в этой области и по материалам которых можно оценить новые направления развития. Следует подчеркнуть, что на всех международных нейтронных конференциях, проходивших в последние годы, демонстрировался постоянный рост интереса к прикладным и техническим проблемам. Кроме традиционных исследований фазового состава и различных превращений в материалах обозначился явный уклон в сторону отработки оптимальных технологических процессов и решения конкретных технических проблем. Налицо стремление установить явные корреляции между микро- и макроструктурными явлениями в материалах.

Например, на 3-ей Европейской конференции по нейтронному рассеянию в Монпелье (Франция, 3-6 сентября 2003г.) много докладов было посвящено использованию малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) для решения материаловедческих проблем. При этом исследовались такие вопросы, как: состояние деталей газовых турбин [1]; изучение эволюции реакторных сталей в процессе облучения [2]-[3]; состояние сварных швов ответственных изделий [4]; микроструктура экструдированных магниевых сплавов [5]; особенности микроструктуры мартенситной стали, упрочненной диспергированием специальных оксидов, кандидатной для создания термоядерных реакторов [6]. Очень большое внимание уделяется изучению внутренних напряжений в изделиях, возникающих как в процессе их изготовления, так и эксплуатации. Особенно остро этот вопрос стоит для многофазных систем. Например, проблемам усталостного циклирования аустенитных сталей был посвящен доклад [7],

На 4-ой Европейской конференции по нейтронному рассеянию в Лунде (Швеция, 25-29 июня 2007г.) необходимо отметить доклады, посвященные нейтронным исследованиям материалов, перспективных для использования в качестве аккумуляторов водорода [8]. Именно возможность определять с помощью нейтронов кристаллографические позиции водорода позволяет изучать динамику их заполнения в сложных системах, причем *in-situ*. Большая проникающая способность нейтронов плюс использование специализированного стресс-дифрактометра с обычной для этого класса приборов возможностью перемещения точки наблюдения по объему образца и высоким разрешением позволили авторам работы [9]

провести детальные исследования процессов усталостного старения в монокристаллической лопатке авиационной турбины. Весьма интересным представляется опыт использования малоуглового рассеяния нейтронов для анализа магнитных наноструктур, перспективных с точки зрения спинтроники [10]. Было продемонстрировано, что сочетание техники скользящего малоуглового рассеяния (Grazing Incidence Small Angle Neutron Scattering, GISANS) с поляризационным анализом реально позволяет изучать формирование магнитных структур наномасштаба в атомных слоях.

Доклады по исследованию материалов являются неременной составной частью регулярной Европейской конференции по порошковой дифракции (European Powder Diffraction Conference, EPDIC). Одним из важнейших вопросов нейтронных исследований, которому уделяется большое внимание на всех конференциях, является вопрос анализа экспериментальных данных. Для анализа кристаллических структур в настоящее время общеупотребительным и стандартным стал высокоуниверсальный программный пакет FulProf. Однако следует отметить, что для исследования структур специфических систем зачастую требуются более специализированные инструменты.

Среди сообщений конференции 2006 года, обративших на себя внимание рассмотрением таких новых методик, можно упомянуть [11], где для анализа дифрактограмм предлагается модель зависящих от ориентации взаимодействий между зернами образца. Такая модель представляется весьма разумной при учете поверхностной анизотропии в тонких пленках или на поверхности объемных поликристаллов. Развитию методов анализа напряжений в сильнотекстурированных слоях посвящена работа [12], где предложен метод анализа напряжений в присутствии сильной текстуры.

Порошковая дифракция является мощным инструментом для изучения различных физических и химических аспектов микроструктуры нанокристаллических материалов. Она дает информацию о кристаллической структуре, размере кристаллитов и микро- и макронапряжениях в системе. Опыт исследований наносистем показал, что и для них применение стандартных методов и программных пакетов при анализе экспериментальных результатов зачастую ведет к ошибкам. Трудности при дифракционном структурном анализе нанокристаллов возникают вследствие двух причин: отклонения от закона Брэгга и зависимости постоянных решетки от размеров частицы. Последний эффект обусловлен зависимостью длины связей в частице от состояния ее поверхности. Целям анализа может помочь использование специальных моделей [13]. Среди представляющих интерес и важных для понимания проблем анализа результатов работ можно отметить также [14], где для обеспечения качественной подгонки расчетной и экспериментальной дифрактограмм

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

Весьма интересными объектами исследования являются так называемые слоистые структуры, к которым относятся, например многие минералы, сверхпроводники, магнетики и т.д., имеющие широкое техническое применение. При этом их структурные свойства, включая обусловленные определенными типами дефектов, напрямую связаны с их физическими параметрами. Как результат, структурная характеристика этих материалов имеет большое значение и должна включать возможности изучения типов дефектов. Для интерпретации дифрактограмм от слоистых, разупорядоченных в одном измерении систем, разработчиками программы FulProf предложен специализированный пакет FAULTS [15].

Можно отметить, что для изучения свойств слоистых структур начали применяться дифракционные методы с использованием скользящего падающего луча (grazing geometry). Этот метод был использован, например, для исследования поверхностного слоя аустенитной стали после механической обработки. При этом была продемонстрирована возможность определения в этом слое остаточных напряжений [16].

Малоугловое рассеяние было успешно использовано для исследования выделений, возникающих под облучением в реальном материале корпуса реактора. Важно, что характеристики этих выделений удалось связать со степенью содержания в материале примеси меди [17].

Эти же тенденции прослеживаются и на EPDIC2010. Так, в работе [18] констатируется, что к настоящему времени произошло осознание того факта, что при анализе результатов экспериментов по исследованию структуры наносистем нельзя исходить из теорий и формул, применяемых при изучении “обычных” материалов. В противном случае упускается из виду тот факт, что атомная структура поверхностного слоя нанокристалла может отличаться от структуры его внутренних слоев. При исследовании наносистем возникают и те же вопросы, что и для обычных кристаллических материалов, для которых определяются размер зерен и их распределение по размерам, напряжения, дислокации и другие дефекты. Но при анализе данных для нанокристалла представляется необходимым исходить из некоей модели его кристаллической структуры.

В сообщении [19] также подчеркивается, что дифракционные картины от наночастиц размером менее 4 нм характеризуются широкими максимумами. Стандартная техника анализа, основанная на формулах Ритвелда не работает в таких случаях, поскольку предназначена для совершенных периодических кристаллов. Для малых наночастиц должна учитываться конечность их размера. Кроме того, наночастицы содержат большое количество

различных дефектов, т.е. отклонений от дальнего порядка, что также требует использования адекватных методов анализа. В качестве такого метода могут использоваться симуляционные расчеты с использованием модельных парных функций распределения. Анализ локальной структуры с помощью PDF может давать детальную информацию о форме, размерах, дефектах наночастиц. Примером такой работы может служить [20]. Авторам для полного понимания свойств исследуемой системы и механизма кислородной диффузии необходимо было определить локальные ( $r \leq 5-10$  Å) и средние (несколько нанометров) искажения, индуцированные допирование ионами Gd структуры флюорита. Анализ дифракционных данных с использованием PDF позволил утверждать, что хотя дальний порядок в системе хорошо описывается структурой флюорита ( $Fm-3m$ ) для  $x < 0.5$  и структурой ( $Ia-3$ ) для  $x \geq 0.5$ , ближний порядок  $G(r)$  удается корректно интерпретировать только в предположении фазовой сепарации с формированием наноразмерных капель, обогащенных  $Gd_2O_3$  и  $SeO_2$ . Длина структурной когерентности для таких неоднородностей оценивается в 6-10Å. Метод PDF был использован также для анализа дифракционных данных и для других веществ (органический краситель кинаридон и допированный алюминием псевдорутил).

К этим же проблемам относится и сообщение [21], где также рассматривается проблема анализа дифракционных данных. Фигурирующий в стандартных формулах дифракционного анализа фактор Дебая-Валлера возникает при теоретическом рассмотрении в пренебрежении конечностью образца и предположении эргодичности системы. Эти два предположения, вообще говоря, не справедливы для наночастиц. Это было подтверждено численными расчетами с использованием метода молекулярной динамики.

Основным российским нейтронным форумом является регулярное Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния РНИКС (проведено уже 21 раз). Ряд работ последних лет имеет принципиальное значение для развития нейтронных методов изучения наноматериалов.

В работе [22] продемонстрирована эффективность использования нейтронных методов в области нанотехнологий для выяснения различий двумерных и объемных систем, изучения магнитных свойств и взаимного влияния сверхпроводимости и магнетизма в слоистых системах, изучения механизмов преобразования поверхностей и процессов самосборки, изучения механизмов образования и эволюции наноструктур, а также механизмов эволюции кластеров в коллоидных растворах.

Показано [23], что ультрахолодные нейтроны являются уникальным инструментом для изучения диффузии наночастиц, адсорбированных на поверхностях твердых тел и жидкостей.

В работе [24] получено, что метод малоуглового рассеяния нейтронов в сочетании с приемом вариации контраста (достигаемом путем полной или частичной замены в исследуемой структуре водорода на дейтерий) дает уникальные преимущества перед другими методиками для исследования деталей тонкой структуры и пространственного строения изучаемых объектов.

Малоугловое рассеяние нейтронов оказалось вполне применимо для изучения свойств магнитных жидкостей [25]. Жидкая основа исследуемых систем и их близкое к суперпарамагнитному поведение во внешнем магнитном поле позволяет эффективно использовать основные особенности нейтронного рассеяния: сильное различие в рассеянии при изотопном замещении водород-дейтерий и магнитное рассеяние. При этом метод вариации контраста позволяет выделять рассеяние на различных компонентах сложных систем.

Необходимо отметить, что были получены важные результаты, относящиеся к теории рассеяния нейтронов на нанобъектах. Например, [26] посвящена развитию теории малоуглового рассеяния нейтронов со скользящим лучом. В работе отмечено, что в настоящее время является общепризнанным, что длина когерентности при таком рассеянии в плоскости отражения значительно увеличивается. При этом эллипсоид когерентности чрезвычайно анизотропен, являясь сильно вытянутым в направлении волнового вектора нейтронов. В двух других направлениях его полуоси на два-три порядка меньше. В результате только очень маленький объем образца оказывается облучаемым когерентно, а наблюдаемый сигнал является суммой результатов рассеяния на таких объемах. При этом усреднение результатов рассеяния является нетривиальной задачей и зависит от многих факторов.

Кривая малоуглового рассеяния нейтронов или синхротронного излучения является Фурье-образом нанобъекта или наноструктуры. Однако, как показано в [27], при интерпретации результатов рассеяния на таких структурах следует учитывать тот факт, что рассеяние выходит за рамки борновского приближения. В качестве примера рассмотрено рассеяние на специфическом нанобъекте – матрице анодированного оксида алюминия, представляющую собой двумерно упорядоченную структуру пор с сильно анизотропными размерами. Развито корректное теоретическое описание рассеяния нейтронов на такой системе и проведено его сопоставление с экспериментом.

В [28] методами нейтронной спектроскопии путем сравнения результатов экспериментов на наноструктурной и крупнокристаллической меди показано, что при переходе в нанобласть происходит изменение динамики системы. При этом, как и ожидалось, большую роль играют колебания атомов границ нанозерен.

Среди обзорных статей последних лет, посвященных вопросам использования нейтронов для изучения наносистем, можно отметить [29] и [30].

Остановимся более подробно на проблемах, связанных с изучением реакторных сталей, поскольку исследование их входит в тематику нашего проекта.

Стратегия ускоренного развития атомной энергетики России, предусматриваемая НТП, базируется на концепции естественной безопасности и предполагает использование замкнутого топливного цикла. Безальтернативной основой развития атомной энергетики являются реакторы на быстрых нейтронах. Помимо высоких эксплуатационных качеств, надежности и безопасности, способности к воспроизводству ядерного топлива, они могут быть экономически эффективными при промышленном использовании. Это связано с возможностью новых конструктивных решений и достижения глубоких выгораний топлива – до 20% т.а. Использование реакторов на быстрых нейтронах предъявляет повышенные требования к радиационной стойкости реакторных материалов, в частности, оболочек ТВЭЛов. В настоящее время имеется успешная, длительная эксплуатация энергетического реактора БН-600, которая продемонстрировала высокую надежность разработанных для него элементов активных зон с таблеточным топливом из диоксида урана, оболочками ТВЭЛов из аустенитных сталей и чехлов ТВС из ферритно-мартенситной стали ЭП-450. Однако до настоящего времени для обоснования работоспособности реакторных сборок недостаточно представлен объем результатов реакторных испытаний новых материалов, которые даже на высокопоточном реакторе БН-600 требуют значительного времени (полный цикл форсированных испытаний ТВС для достижения штатных параметров эксплуатации с последующим расхолаживанием сборки и послереакторными исследованиями её элементов составляет ~4,5 лет). Однако это относится не только к реактору БН-600, но и ко всем эксплуатируемым реакторам в мире.

Известно, что большинство национальных и международных программ по разработке радиационно-стойких аустенитных сталей для изготовления оболочек твэлов реакторов на быстрых нейтронах, способных работать до повреждающих доз ~ 140 сна, завершились к 1992 году созданием стали типа 15-15Т1 (А1М1) в х.д. - состоянии для оболочек и дистанционирующей проволоки твэлов реактора «Феникс», отработавших в составе ЭТВС рекордную дозу 155 сна, и комплексно-легированной стали PNC1520 с целевым назначением для твэлов японского реактора «MONJU», испытанной в реакторе FFTF до повреждающих доз 125 сна. К настоящему времени на лучших отечественных аустенитных сталях ЧС68-ИД х.д. и ЭК164-ИД х.д. в реакторе БН-600 достигнуты повреждающие дозы до ~90 сна. Намечена программа достижения на этих материалах повреждающих доз 120-140 сна. Значительный ресурс служебных свойств аустенитных сталей реализуется оптимизацией

состава, структуры материалов при выплавке и последующем трубном переделе. Вносимые подбираемые изменения технологических режимов требуют оценки состояния готовых оболочечных труб как в исходном (необлучённом) состоянии, так и после облучения в реакторе БН-600. Сейчас появилась уникальная возможность значительно дополнить имеющиеся данные, благодаря возможности исследования образцов реальных, отработавших в реакторе БН-600 образцов оболочек ТВЭЛов, методом нейтронографии, активно развивающимся во всем мире для изучения структурного состояния материалов испытанных различными воздействиями.

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

Компромиссный выбор материалов для элементов быстрых реакторов, удовлетворяющий одновременно всем специфическим ядерно-физическим требованиям и жестким условиям эксплуатации в высокотемпературных полях интенсивного реакторного облучения при повышенных термомеханических нагрузках, в коррозионных средах, представляет собой до настоящего время серьезную проблему. Наиболее усложняют выбор материалов процессы, возникающие в определенных температурных интервалах при высоких флюенсах нейтронов и приводящие к существенному неоднородному накоплению деформации конструкций, такие как, явления радиационной ползучести и вакансионного распухания конструкционных материалов. Им сопутствует охрупчивание материалов, проявляющие в различных интервалах температур облучения и повреждающих доз. В конце 20 века во всех странах мира были созданы координирующие программы, как национальные, так и международные. Все стали, которые применялись или рассматривались в то время перспективными для применения в качестве оболочечных и чехловых материалов можно разделить на три группы: аустенитные нержавеющие в аустенизированном состоянии и дисперсионно-упрочняемые высоконикелевые, улучшенные аустенитные в холоднодеформированном состоянии и ферритно-мартенситные, высокопрочные ферритно-мартенситные. В настоящее время в качестве перспективных материалов рассматриваются также дисперсно-упрочненные окислами ферритно-мартенситные стали (ODS - Oxide Dispersion Strengthened), на которые возлагают надежды, что они будут работоспособны до повреждающих доз выше 180 сна. Для окончательного выбора перспективных материалов для атомной энергетики жизненно необходимо знание механизмов взаимодействия быстрых нейтронов с веществом, возможность предсказания поведения материалов и оценка времени сохранения

механических свойств. Именно поэтому с самого зарождения атомной промышленности усилия многих групп ученых во всем мире были направлены на исследования радиационной стойкости материалов и процессов, происходящих под облучением. Как обычно шли по пути от простого к сложному, поэтому наряду с техническими материалами исследовались широко так называемые «модельные» вещества и сплавы. По мере накопления материала издавались монографии, в которых аккумулировались экспериментальные данные и теоретические представления [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37].

Изучение воздействия радиации на структуру и свойства материалов началось более века назад [38], но получило основной импульс с развитием ядерных реакторов. Так, в 1946 году, Wigner [39] отметил возможность разрушающего воздействия на свойства материала при высоких потоках нейтронов, который затем был подтвержден экспериментально [40]. Десять лет спустя, Kopobeevsky и др. [41] обнаружили явление ползучести расщепляющегося металлического урана, который затем наблюдали в нержавеющей стали [42]. Открытие радиационного распухания в облученной нейтронами нержавеющей стали в 1966 году Sawthorne и Fulton [43] показало, что радиационные эффекты сильно ограничивают время работы реакторных материалов, и должны систематически изучаться.

Высокоэнергетические частицы облучения, попадая в вещество и вступая в упругие и неупругие взаимодействия с его ядрами, вызывают смещения атомов кристаллической решетки со своих мест. При низких энергиях бомбардирующих частиц такие смещения приводят к образованию единичных вакансий (пустой узел кристаллической решетки) и единичных межузельных атомов. Такие пары, предсказанные Френкелем, образуются, когда бомбардирующая частица сообщает атому в узле кристаллической решетки энергию выше некоторой пороговой. При энергиях, в несколько раз превышающих пороговую энергию смещения, процесс уже идет в виде каскада смещений. На месте прохождения такого каскада образуются как единичные вакансии и межузельные атомы, так и их комплексы (кластеры). Далее в процессе установления термического равновесия между разогретой послекаскадной областью и остальным кристаллом эти дефекты претерпевают диффузионным путем различные структурные перестройки. При облучении происходит не только изменение исходной структуры, но и изменение композиции исходного твердого раствора, формирование и модификация выделений вторых фаз в результате взаимодействия потоков точечных дефектов и атомов твердого раствора.

Облучение модифицирует структурно-фазовое состояние сталей и сплавов, как за счет ускорения диффузионных процессов, так и в связи с реализацией таких структурно-фазовых превращений, которые принципиально невозможны в термически равновесных условиях [44].

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

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

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

Известно, что изоморфное выделение частиц  $\gamma'$ -фазы  $Ni_3Ti$  в аустенитных реакторных сплавах в процессе нейтронного облучения сдерживает их радиационное распухание. Ранее в [45] были предложены радиационно-стойкие реакторные стали типа X16H15M3T1 с радиационно-индуцированным интерметаллидным старением. Одной из возможных причин сдерживания распухания является усиление рекомбинации точечных дефектов в областях микронапряжений, возникающих вокруг каждой когерентной  $\gamma'$ - частицы из-за разницы параметров ГЦК решеток аустенитной матрицы и частицы [46]. Однако, единой точки зрения на роль границ раздела между матрицей и когерентным выделением ( $\gamma/\gamma'$ ) в настоящее время

нет. Так, некоторые исследователи считают, что  $\gamma/\gamma'$  границы раздела оказывают слабое влияние на зарождение и рост скоплений радиационных дефектов, т.к. когерентные напряжения малы и упругие взаимодействия будут незначительны. В этом случае причина уменьшения радиационной повреждаемости заключается в разнице химического состава  $\gamma$  и  $\gamma'$  фаз и, соответственно, в разной скорости генерации френкелевских пар и различиях в диффузионных характеристиках [47]. В [48] изучалось влияние фактора несоответствия параметров решетки матрицы высоконикелевого сплава ( $a_\gamma$ ) и когерентных выделений  $\gamma'$ -фазы ( $a_{\gamma'}$ ) на порообразование при электронном и нейтронном облучениях. По мнению этих авторов, высокий положительный фактор несоответствия ( $a_{\gamma'} > a_\gamma$ ) препятствует зарождению микропор в окрестности частиц выделений, тогда как отрицательный фактор способствует этому процессу.

Для исследования внутренних напряжений в материалах, определяющих срок их надежной и безопасной эксплуатации, уже много лет используются различные методики неразрушающего контроля. Среди всех этих методик изучение напряжений при помощи дифракции нейтронов стоит на особом месте, так как оно обладает следующими важнейшими особенностями: сохранением целостности исследуемого объекта (неразрушающий контроль); большой глубиной сканирования исследуемого материала (до 2-3 см для стали); высоким пространственным разрешением (до 1-2 мм в любом измерении); в случае многофазного материала (композиты, армированные материалы, керамики, сплавы) нейтроны дают информацию о распределении напряжений для каждой компоненты отдельно.

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

В качестве примера прикладных нейтронных исследований можно привести работу [49], где изучали низкоуглеродистые аустенитные стали, содержащие некоторое количество мартенсита, возникшего под действием пластической деформации во время усталостного циклирования.

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

Методом мёссбауэровской спектроскопии исследовано растворение дисперсных интерметаллидных  $Ni_3Me$  ( $Me = Ti, Al, Zr$ ) частиц в матрицах ГЦК Fe-Ni-Me сплавов при 340 К в каскадах смещения нейтронов. Установлено влияние предварительного старения, размеров частиц и конкурирующих радиационно-ускоренных процессов на скорость растворения интерметаллидов. Проведено сопоставление закономерности растворения частиц в каскадах смещения нейтронов и при интенсивной деформации [50].

Радиационно-индуцированное расслоение твердого раствора инварного сплава Fe-34.7at.% Ni изучалось с помощью определения остаточного сопротивления и коэффициента температурного расширения. Были обнаружены рост остаточного сопротивления на 20% и увеличение ТКР до  $10^{-5} K^{-1}$  при дозе электронного облучения  $5 \cdot 10^{18} cm^{-2}$ . При этом наблюдалась почти линейная связь между остаточным сопротивлением и ТКР. Кинетика расслоения остается той же при разных температурах. Вакансионные кластеры, формирующиеся при облучении, действуют как стоки точечных дефектов. Показано, что изохронные отжиги облученного сплава при температурах 320-500 К сопровождаются диссоциацией вакансионных кластеров, протекающей в несколько стадий. Свободная миграция вакансий ведет к дальнейшему расслоению [51].

С помощью аннигиляции позитронов изучено влияние однородно распределенных интерметаллических наночастиц (1 – 8 nm) на эволюцию под воздействием электронного облучения вакансионных дефектов в ГЦК сплавах на основе Fe-Ni при температурах 300, 423 и 573 К. Установлено, что когерентные наночастицы  $Ni_3Al(Ti)$  ингибируют накопление суб-нанометровых вакансионных кластеров. Эффективность этого процесса зависит от типа, размера и плотности распределения наночастиц немонотонно и возрастает при повышении температуры. Кроме того в Fe-Ni-Al сплаве наблюдается радиационно-индуцированная нуклеаризация частиц of  $Ni_3Al$ . [52].

Методом сканирующей туннельной микроскопии исследованы процессы образования и роста выделений  $\gamma'$ -фазы в сплаве Fe-35Ni-3Ti при отжигах и при облучении электронами 5 МэВ. Показано, что облучение ускоряет образование выделений. И в закаленном сплаве и в состаренном при 923 К сплаве, содержащем выделения размером около 12 нм, облучение при 573 К приводит к образованию выделений размером около 4 нм. Кинетика образования выделений соответствует закономерности  $d^3 \sim (Dt)$ . При этом облучение при 573 К увеличивает коэффициент диффузии в 5,5 раз по сравнению с изотермическим отжигом при этой температуре [53].

Выявлен структурный механизм старения стали 0,40C-4,0Cr-18Mn-2V (40X4Г18Ф2) при 600 и 700°C (выделение кластеров и карбидных частиц VC) и проанализировано его влияние на величину упругой микродеформации решетки аустенитной матрицы.

Нейтроннографическим методом определен уровень микроискажений решетки  $\Delta d/d$  в стали 40X4Г18Ф2 в результате старения при 600 и 700<sup>0</sup>С. Образование предвыделений (кластеров) при 600<sup>0</sup>С (1-12 ч), практически не приводит к появлению или росту общего уровня микроискажений  $\Delta d/d$  в аустенитной матрице, несмотря на наличие локальных упругих напряжений вокруг кластеров размером 2,5-4 нм. Наибольший рост общего уровня микроискажений происходит на начальных этапах высокотемпературного старения (700<sup>0</sup>С, 1-6 ч):  $\Delta d/d$  растет от  $1,0 \cdot 10^{-4}$  до  $9,1 \cdot 10^{-4}$ . Дальнейшее увеличение времени старения до 12 ч снижает микроискажения ( $\Delta d/d = 7,2 \cdot 10^{-4}$ ), что объясняется перестариванием с коагуляцией частиц и потерей твердости. Максимальные значения микроискажений решетки при карбидном старении при 700<sup>0</sup> в стали 40X4Г18Ф2 с пределом текучести около 800 МПа составляют  $\Delta d/d_{\max} \sim 0,09$  %, чему соответствуют остаточные одноосные микронапряжения  $\sim 200$  МПа [54].

Образцы стали ЭК-181 исследованы методом дифракции тепловых нейтронов в интервале температур 15 – 973 К на реакторе ИБР-2. Из дифракционных спектров по методу Ритвельда рассчитаны температурные зависимости параметра кристаллической решетки, внутренних напряжений 3-го рода и фактора Дебая-Валлера этой стали. В области низких температур ход температурной зависимости параметра решетки в стали ЭК-181 не соответствует таковому в чистом железе и бинарных железо-хромистых сплавах с 12 и 16% Cr. Наряду с этим замечено уширение рефлекса (200) в дифракционных спектрах стали ЭК-181 и сплава Fe-12Cr, не наблюдаемое на спектрах Fe-16Cr и чистого железа [55].

Методом нейтронной дифракции исследованы внутренние напряжения в образцах, вырезанных из реального корпуса реактора ВВЭР-1000. Обнаружено хорошее соответствие экспериментальных данных проводившимся ранее теоретическим расчётам. Тангенциальные напряжения в феррите на границе раздела фаз феррит – аустенитное покрытие являются сжимающими, что позволяет считать изделие имеющим высокую стойкость к коррозионному растрескиванию. [56]

Получены экспериментальные результаты о влиянии водорода (300 ат. ppm), радиогенного гелия и низкотемпературного нейтронного облучения (77 К) на свойства перспективных сталей: аустенитной 16Cr15Ni3Mo1Ti и аустенитно-мартенситной 16Cr9Ni3Mo. Показано, что насыщение водородом приводит к увеличению предела текучести, причем в мартенситной фазе он возрастает больше чем в аустенитной. Облучение быстрыми нейтронами существенно увеличивает предел текучести обеих сталей. Проведены оценки изменения предела текучести двухфазной стали и ее фазовых составляющих при низкотемпературном нейтронном облучении. Перекрытие каскадов смещения при облучении начинается при флюенсе больше, чем  $1,5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup> [57].

Методом нейтронографии высокого разрешения определены остаточные напряжения под наплавкой (аустенитная нержавеющая сталь) на металле (феррит 15ХГМФАА) корпуса реактора ВВЭР-1000. Напряжение в феррите, параллельное границе раздела наплавки и корпуса, носит сжимающий характер порядка ( $\sigma \approx -150$  МПа) непосредственно под наплавкой и далее линейно уменьшается по абсолютной величине при движении вглубь основного металла. На расстоянии 17 мм от границы фаз напряжение принимает нулевое значение. Нейтронографические данные качественно согласуются с данными по методу разрезания. Нормальное к границе раздела напряжение также носит линейный характер. Оно меняется от растяжения в 70 МПа под наплавкой до нуля на глубине 30 мм. Напряжение в наплавке не было определено из-за ее высокой текстуры и сильной вариации состава по основным легирующим элементам. Модуль Юнга, вычисленный с учетом текстурированности материала наплавки, имеет минимальное значение равное 110.7 ГПа в направлении, перпендикулярном к наплавке [<sup>58</sup>].

Однако, несмотря на уже достигнутые успехи, следует признать, что механизмы развития процессов радиационной повреждаемости аустенитных сталей достаточно сложны и до конца не поняты.

Радиационное распухание в многокомпонентных сталях является результатом сложных структурно-фазовых превращений при облучении, поэтому достижение необходимого уровня сопротивления распуханию аустенитных сталей, пригодных для коммерческого использования с соответствующим легированием и термомеханической обработкой может быть получено только с пониманием всех явлений, вовлеченных в процессы радиационного распухания. В настоящее время наиболее радиационно-нагруженное оборудование быстрых реакторов типа БН-600 (например, оболочки ТВЭЛ) изготавливается из аустенитной стали ЧС-68 с ГЦК решеткой. Эта сталь достаточно пластична, имеет высокую жаропрочность при 500-700<sup>0</sup>С, но склонна к вакансионному распуханию при высоких дозах нейтронного облучения. Поэтому целесообразна ее замена на ферритные или ферритно-мартенситные нержавеющие стали с ОЦК решеткой (например ЭК-181 и ЧС-139), которые обладают более высоким сопротивлением вакансионному распуханию. Эти стали имеют также пониженную наведенную активность и практически не образуют изотопов с большим периодом полураспада при нейтронном облучении.

В настоящее время одними из наиболее перспективных материалов как для оболочек ТВС быстрых реакторов и первой стенки ТЯР, так и в качестве конструкционных материалов следующих поколений являются дисперсно-упрочненные ферритные стали благодаря их превосходному сопротивлению распуханию. Необходимое повышение жаропрочности достигается надлежащим дисперсным упрочнением мелких частиц

титана ( $\text{TiO}_2$ ) и/или иттрия ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Уникальная комбинация мелких размеров зерен, высокой плотности дислокации, и нано-кластеров, содержащих атомы раствора Y-O и Y-O-Ti предполагает создание материалов с уникальными свойствами [59, 60].

Важнейшим фактором, влияющим на свойства дисперсноупрочненных сталей, является обеспечение деформационного растворения в стальной матрице достаточно «крупных» оксидов иттрия размером 40-100 нм и их последующего выделения в виде эффективно упрочняющих сталь нанооксидов.

Необходимость исследования свойств материалов при таких тяжелых эксплуатационных условиях обуславливается последними наблюдениями, которые поставили под сомнение пригодность феррито - мартенситных сталей для использования при высоких температурах и больших скоростях генерации газов [61]. По этой причине для лучшего понимания не только природы малого распухания, но и причин радиационного охрупчивания и необходим анализ эволюции микроструктуры и модификации состава.

До последнего времени основным методом изучения структуры радиационно - разупорядоченных материалов был метод электронной микроскопии. Этот метод дополнялся рентгеновскими исследованиями. Так, например, уже первые рентгеновские исследования облученных нейтронами образцов чистых ГЦК и ОЦК металлов показали, что возникающие при облучении пары Френкеля (межузельный атом и вакансия) имеют разную подвижность в процессе облучения, которая зависит от температуры [62, 63, 64, 65, 66, 67]. Проявлением таких дефектов на рентгенограмме является смещение рефлексов, возникновение дополнительного диффузного рассеяния [64, 68]. В некоторых неметаллических кристаллах, например, алмазе, графите, окиси бериллия, эти эффекты максимальны. К тому же в них наблюдается значительное уширение рефлексов, и даже их исчезновение при высоких флюенсах нейтронов [69, 70]. При более высоких флюенсах алмаз становится аморфным [71]. Успешными были исследования влияния облучения быстрыми нейтронами на кристаллическую структуру традиционных интерметаллических сверхпроводников А-15, С-15 [72, 73, 74, 75, 76, 77]. Было показано, что при облучении возникает антиузельное замещение (обмен атомами местами в ячейке), сопровождающееся некоррелированными смещениями атомов из законных узлов с амплитудой увеличивающейся с ростом флюенса. При достижении критических величин амплитуд смещений решетка теряет трансляционную симметрию и в образцах реализуется аморфное состояние.

Все эти эффекты присутствуют и в конструкционных материалах при эксплуатации атомного реактора. Также для их изучения все шире применяется методы нейтронной дифракции. Например, с помощью совместных исследований методами нейтронографии и

малоуглового рассеяния нейтронов была изучена кинетика зарождения и роста пузырьков гелия в облученном бериллии [78], а в [79] были обнаружены вакансионные кластеры в облученном быстрыми нейтронами никелиде титана. В работах [80, 81, 82] также была использована нейтронография для выявления дефектов и последующего структурного превращения в твердых телах при облучении быстрыми нейтронами при разной температуре облучения. В работе [83] были выполнены нейтронографические исследования процессов радиационно- стимулированного распада  $\gamma$  - твердого раствора с выделением  $\gamma'$  - фазы в уже упоминавшейся нержавеющей стали X16N15M3Ti, стойкой против радиационного распухания. При изменении условий облучения наблюдали противоположный процесс радиационно – стимулированного растворения частиц интерметаллидов Ni<sub>3</sub>Me (Ti, Al, Zr) в каскадах смещения в Fe-Ni-Me сплавах [84]. В последнее время в нашем институте были выполнены нейтронографические работы по изучению внутреннего состояния материалов конструкционных сплавов при термическом старении и облучении быстрыми нейтронами. Это стало возможным благодаря созданию нейтронного дифрактометра высокого разрешения. Основы в конструктивном расположении кристаллов – монохроматоров и коллиматоров для получения такого высокого разрешения промоделированы с помощью теоретических и компьютерных расчетов в работах [85, 86]. Использование в качестве второго фокусирующего гнutoго монохроматора германия (отражающая плоскость (511)) увеличило светосилу и дало максимально возможное угловое ( $\Delta d/d=2 \times 10^{-3}$ ) разрешение в наших стесненных условиях. Такая конструкция дала возможность выявлять микронапряжения на уровне  $1 \times 10^{-4}$  и определять микроколичество новых фаз с точностью порядка 0.2%. Проведенные на модернизированном дифрактометре исследования структурного состояния состаренных сплавов показали эффективность метода дифракции нейтронов для изучения поведения материалов при тепловой обработке. Была показана возможность изучения микронапряжений с помощью нейтронного дифрактометра Д7а. Более того, анализ диффузного рассеяния позволяет прояснить природу возникающих микронапряжений при термическом старении, а именно, возникновение кластеров и наночастиц в объеме материала [87]. Эту же методику мы использовали для изучения радиационных дефектов и изменения структурного состояния в этих же материалах и модельном сплаве Fe-Ni-Ti после облучения быстрыми нейтронами [88, 89]. Показано, что процессы, происходящие при старении и облучении быстрыми нейтронами, во многом сходны. Так после старения в образцах 40X4Г18Ф2 на подошвах пиков возникают диффузные максимумы, обусловленные выпадением карбида ванадия. Облучение увеличивает объем VC. Такие же процессы наблюдаются в H26X5T3 и Fe65Cr4Ni15Mo3Ti, но выпадает только фаза Ni<sub>3</sub>Ti. Найдены зависимости параметров решетки от времени старения и флюенса быстрых нейтронов. Из

анализа профиля линий получены данные о размерах выделяющихся частиц и величинах микронапряжений, возникающих при этом в объеме исходной матрицы. Дана интерпретация взаимосвязи выпадающих частиц и их объема с величинами микронапряжений на основе расчета мощности дефектов, используя классификацию Кривоглаза [<sup>90</sup>]. На основе экспериментальных данных найдена корреляция между размером выделений и изменением твердости НВ в исследованных сталях. Исследования предварительно деформированных Fe-Ni-Ti облученных образцов показали, что структурное состояние меняется с ростом флюенса, причем наибольшие изменения наблюдаются в пластически деформированном образце. Найдено, что после облучения происходит радиационно-стимулированный отжиг дефектов, возникших в процессе деформации.

Таким образом, обзор литературы свидетельствует о применимости метода нейтронографических исследований для изучения механизмов и процессов, происходящих в различных материалах в процессе радиационного облучения.

## 2 Перспективные магнитные и полупроводниковые материалы

Постоянные магниты играют чрезвычайно важную роль в технике: их применение в электрических двигателях и генераторах, магнитных системах для фокусировки электронного пучка, электроизмерительных приборах и системах магнитной записи. Потребность в постоянных магнитах возрастает с каждым годом, и не будет преувеличением утверждать, что уровень развития современной техники, включая и бытовую, в значительной мере зависит от уровня развития постоянных магнитов. Для цели получения постоянных магнитов уникальным сочетанием величин намагниченности насыщения, температуры Кюри и константы магнитокристаллической анизотропии, обуславливающей высокую коэрцитивную силу, обладают соединения редкоземельных металлов с 3d-переходными металлами [91]. В этих соединениях подсистема редкоземельных ионов обеспечивает высокую магнитную анизотропию благодаря наличию большого орбитального момента редкоземельных ионов. Подсистема 3d-переходного металла позволяет достичь высокой температуры Кюри благодаря сильному обменному взаимодействию между атомами переходного металла.

Последние двадцать пять лет среди магнитных материалов для постоянных магнитов наиболее интенсивно изучались интерметаллические соединения  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [92], [93], [94], [95]. На основе  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  были получены постоянные магниты с рекордными значением максимального энергетического произведения ( $(\text{BH})_{\text{max}} = 55 \text{ МГсЭ}$ ), что позволило осуществить сильную миниатюризацию приборов и устройств, в которых используются эти магниты. Например, они явились основой современных постоянных магнитных ундуляторов для третьего поколения синхротронных источников, таких как Фотонный источник в Арагоне. В то же время, следует отметить [96], что реальные значения коэрцитивной силы (20 – 30 кЭ) постоянных магнитов  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  значительно ниже теоретического предела (~ 60 кЭ). Кроме того, их намагниченность, рассчитанная на единицу объема, ниже, чем удельная намагниченность железа [97].

Проведенные к настоящему времени теоретические и экспериментальные исследования показали, что один из эффективных путей улучшения характеристик постоянных магнитов  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  – это получение композитов, включающих кристаллическую фазу как магнитотвердый компонент, и аморфную фазу как магнитомягкий компонент. В качестве базового материала используются высококоэрцитивные порошки с наноразмерным состоянием (20 – 50) нм) основной фазовой компоненты - фаза  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , препарированные по двум принципиально различающимся методикам [97]: а) по методу водородно-термической обработки массивных слитков сплава РЗМ-Fe-B; б) по методике спиннингования – инжектирование струи расплава этих элементов на поверхность быстровращающегося

массивного металлического барабана, это метод получения, так называемых быстрозакаленных сплавов. Сложности и опасности, возникающие при использовании водорода в технологическом процессе, а также относительно невысокая температурная и временная стабильность порошков, получаемых по методу водородно-термической обработки из-за присутствующего в них остаточного водорода, несмотря на относительно дешевизну продукта, в значительной степени сдерживают широкое применение таких материалов. Более структурно стабильный магнитотвердый порошковый наноматериал получается по методике спиннингования.

Чтобы постоянный магнит на основе композита обладал высокими значениями намагниченности и коэрцитивной силы, необходимо наличие обменной связи между магнитомягкой и магнитотвердой фазами. При этом, согласно ряду теоретических работ [98], [99], магнитомягкая фаза должна быть сформирована из наночастиц с размерами, около, 30 А, так как только при этом условии намагниченность магнитомягкой фазы будет следовать направлению намагниченности магнито жесткой фазы. В противном случае в магнитомягкой фазе реализуется при намагничивании «скрученная» магнитная структура, которая характеризуется поворотом намагниченности от направления легкого намагничивания в жесткой фазе к направлению внешнего поля, что сопровождается понижением значений коэрцитивной силы и намагниченности постоянного магнита в целом. Как следует из расчетов, критический размер, при котором возникает скрученная структура, соответствует ширине доменной стенки магнитотвердой фазы, что составляет по порядку величины несколько нанометров.

Главным недостатком всех высококоэрцитивных нанопорошков, производимых как в России, так и за рубежом, является изотропность магнитных свойств отдельных макрочастиц порошка, поскольку сформировавшиеся в них наночастицы фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  не ориентированы кристаллографическими осями вдоль общего направления т.е. не имеют кристаллографической текстуры. В результате, магнитная энергоемкость изготавливаемых магнитов еще не достигла потенциально возможной величины  $((\text{BH})_{\text{max}} = 64 \text{ МГсЭ})$  [100].

Экспериментальные исследования подтвердили правильность теоретических оценок: установлено, что максимум намагниченности и коэрцитивной силы достигается при размере частиц мягкой фазы 30 - 40 А. Природа высококоэрцитивного состояния магнетика связана с его магнитной анизотропией. В случае наноматериалов основными источниками магнитной анизотропии являются дипольное магнитное взаимодействие, приводящее к анизотропии формы образца; спин-орбитальное взаимодействие, обуславливающее магнитнокристаллическую анизотропию; интерфейсная анизотропия, в своей основе

происходящая из-за потери трансляционной симметрии на границах наночастиц. В тонких слоистых наноструктурах наряду с продольным вкладом имеет место и перпендикулярный вклад в магнитную анизотропию, обуславливающий спин-переориентационный переход, т.е. поворот оси легкого намагничивания от плоскости пленки к направлению перпендикулярному к плоскости пленки. Обнаружено также, что магнитная анизотропия образца может кардинально измениться при его наводороживании. Итак, высококоэрцитивное состояние достижимо в магнетиках с большой магнитной анизотропией, происхождение которой может быть различно, в зависимости от типа взаимодействия. Особо следует отметить, что исследования спин-орбитального взаимодействия представляют интерес не только для выяснения природы высококоэрцитивного состояния, но и важны для понимания формирования спинового и орбитального моментов в наномагнетиках, т.е. в практическом отношении важно для достижения максимальной намагниченности магнита. Одним из наиболее широко применяемых способов улучшения служебных характеристик магнитов на основе  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  является допирование этого соединения другими металлами и гидрирование. В частности, допирование кремнием повышает температуру Кюри магнита [<sup>101</sup>]. Частичное замещение атомов железа на атомы кобальта увеличивает температурную стабильность магнита. Его гидрирование повышает намагниченность подсистемы 3d – переходного металла [<sup>102</sup>], это связано с тем фактом, что в железо-содержащих соединениях атомы водорода инициируют образование низко-энергетических электронных состояний. Тогда, 3d – электроны переходят в эти состояния из 3d- зоны, понижая уровень Ферми и увеличивая расщепление в 3d-зоне.

Как уже выше отмечалось, один из недостатков магнитов на основе  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  является неполная ориентация направлений легкого намагничивания в отдельных частицах вдоль одного общего направления. В связи с этим, важным вопросом является измерение степени текстуры магнитного материала. Хотя этому вопросу посвящено огромное число исследований [<sup>103</sup>], [<sup>104</sup>], тем не менее еще нет метода, который бы позволял однозначно определять степень текстуры таких магнито жестких магнитов как материалы на основе  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Нами был предложен метод измерения степени текстуры таких магнитов используя дифракцию нейтронов [<sup>105</sup>].

Очевидно, что помимо чисто технологических усилий по улучшению характеристик магнитов-композитов, необходимо выяснить условия формирования намагниченности и установить механизмы магнитной анизотропии и их вклады в коэрцитивную силу, изучить условия возникновения скрученной магнитной структуры. Одновременное исследование поведения магнитотвердой и мягкой фаз в композите с необходимостью требует применения дифракционных методов исследования. Для этой цели, как следует из обзора литературы,

применяется, в основном, рентгенографический метод. Однако возможности этого метода весьма ограничены в данном случае, поскольку исследуемые образцы представляют собой, как правило, ленту, и очень часто рентгенограммы, полученные с разных сторон ленты, имеют существенно различный вид из-за слабого проникновения рентгеновского пучка в глубь образца. Следовательно, трудно сделать однозначный вывод об объемном состоянии ленты. В этом отношении, нейтронографический метод, благодаря высокой проникающей способности нейтронов, значительно информативнее. Несравненным преимуществом этого метода является его уникальная возможность изучать магнитные свойства материала. Важно и то, что рассеяние нейтронов в области малых переданных импульсов позволяет получить данные о размерах и концентрации наночастиц и количественно описать свойства поверхности частиц, в частности, величину удельной поверхности и фрактальные свойства.

Нами накоплен опыт применения рассеяния нейтронов для изучения магнитотвердой и мягкой фаз в композитах на основе R-Fe-B (где, R=Y, Nd) [106], [107]. В частности, обнаружен эффект обменного усиления при исследовании  $Y_2Fe_{14}B$  образцов, обнаружено также, что быстрозакаленные сплавы могут кристаллизоваться в двухфазном состоянии - одна фаза имеет орторомбическую структуру типа  $Y_2Fe_{14}B$ , другая - гексагональную типа  $TbCu_7$ , в отличие от однофазного состояния при стандартных условиях охлаждения. Установлено, что доля магнитомягкой фазы в образце  $Nd_2Fe_{14}B$  зависит от температуры перегрева сплава и достигает максимума при перегреве в 350 градусов. Из экспериментов по малоугловому рассеянию поляризованных нейтронов было получено, что в исследованных образцах размер частиц магнитомягкой фазы составлял около 20 нм. Частицы имели фрактальную поверхность с размерностью  $D_5=2.3$ . В тоже время следует отметить, что используя методы как спиннингования так и водородно-термической обработки нам не удалось получить образец в полностью аморфном состоянии, чтобы детально изучить магнитные свойства аморфной фазы. И, как показало изучение литературы, посвященной исследованиям аморфной фазы в  $Nd_2Fe_{14}B$  магнитах, в литературе нет данных о магнитных свойствах  $Nd_2Fe_{14}B$  фазы в аморфном состоянии.

По-видимому, нами впервые получен образец  $Nd_2Fe_{14}B$  магнита в аморфном состоянии. Рис. Б1 показывает нейтронограммы кристаллического (исходного) и аморфного образцов  $Nd_2Fe_{14}B$ . Последний получен с помощью облучения быстрыми нейтронами флюенсом  $1.2 \cdot 10^{20}$  н./см<sup>2</sup>. Из расчета нейтронограммы исходного образца мы установили его структурные и магнитные параметры: при 293 К кристаллическая структура является тетрагональной (пространственная группа  $P 4_2/mnm$ ), параметры решетки  $a=8.810$  А,  $c=1.220$  А; атомы неодима занимают позиции 4f и 4g, атомы Fe - 4c, 8j и 16k, и атомы В находятся в позиции 4f. Эти данные близки к приведенным в литературе (например [108]). Видно, что

нейтронограмма облученного образца содержит только три структурных рефлекса, это рефлексы от фазы альфа-железа.

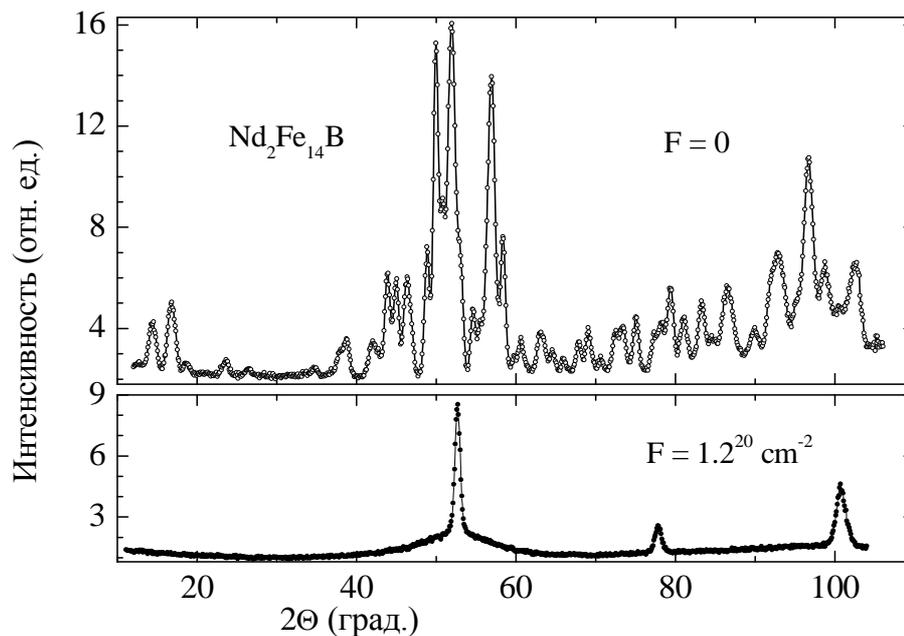


Рисунок Б1 Нейтронограммы кристаллического и радиационно-аморфизованного образцов  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  при 293 К.

Рефлексы же, происходящие от  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  фазы трансформировались в два отчетливо наблюдаемых диффузных максимума. Принимая во внимание, что образец  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  магнита получен в аморфной фазе впервые, мы планируем провести измерения структурных и магнитных свойств этого образца используя различные экспериментальные методы. Но, основным методом, используемым в данном проекте, будет метод рассеяния нейтронов. После измерений образца в аморфном состоянии, будут проведены изохронные отжиги в интервале температур от 300 до 600 К с целью восстановления его кристаллического состояния. Ожидается, что при этом, будет наблюдаться стадия формирования малых частиц. В соответствие с [109], [110] в малых частицах  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  фазы следует ожидать понижения температур спин-переориентационного перехода от «конуса осей к легкой оси». Поэтому, мы проведем изучение спин-переориентационного перехода в облученном образце и сравним его с переходом в образце, полученным методом быстрого охлаждения [111, 21].

Современные магнитооптические диски работают в аппаратуре аудио- и видеозаписи, персональных компьютерах и рабочих станциях по обработке изображений. Конструкция магнитооптического диска представлена на Рис.Б2 [112], [113]. В качестве материала подложки

диска применяется поликарбонат или стекло. Расположенный на подложке магнитооптического диска рабочий слой представляет собой аморфную пленку из сплавов редкоземельных металлов, в частности, сплава тербия. Он должен обеспечивать значительный магнитооптический эффект, иметь достаточно низкую точку Кюри и высокую чувствительность. Для считывания информации используется, часто, магнитооптический эффект Керра. В этом случае устройство считывания (оптический анализатор) различает поворот вектора поляризации и изменяет интенсивность света пропорционально углу поворота вектора поляризации. Из этого модулированного сигнала восстанавливается записанная информация. В настоящее время плотность записи на магнитооптических

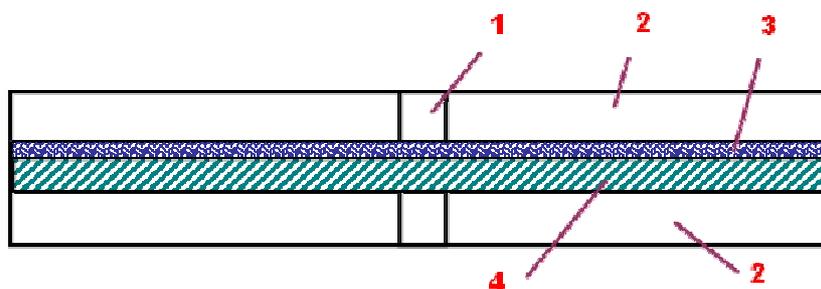


Рисунок Б2. Конструкция реверсивного магнитооптического диска: 1 – посадочное отверстие;

2 – защитный слой; 3 – магнитооптический рабочий слой; 4 – подложка.

дисках достигает  $1,6 \text{ Мбит/см}^2$ , такие диски допускают не менее 1 миллиона циклов перезаписи. При этом стирание как самостоятельная операция выполняется только в том случае, если надо стереть запись и оставить на диске чистое место. Если же требуется записать новую информацию на месте старой записи, то самостоятельная операция стирания не производится: старая запись стирается под воздействием новой.

Параллельно с работами по магнитооптическим дискам ведутся исследования по созданию реверсивных оптических дисков на основе метода фазового перехода, согласно которому участки рабочего слоя переходят из аморфного состояния в кристаллическое, что приводит к увеличению их отражающей способности. При стирании информации под воздействием лазерного луча в рабочем слое этих оптических дисков происходит обратный процесс. Благодаря большой разнице отражательной способности рабочего слоя в аморфном и кристаллическом состояниях достигается отношение сигнал-шум около 50 дБ.

Как выше отмечалось, в системах магнитооптической записи используется поворот вектора поляризации света. Одна из возможностей повернуть вектор поляризации может

быть реализована в магнетиках с вихревой структурой [114]. Центральный атом имеет спин,

ориентированный перпендикулярно плоскости рисунка, спины остальных атомов формируют скошенную структуру. Такая структура описывается двумя ключевыми параметрами: киральностью (вращением спинов по и против часовой стрелки) и полярностью (положительной или отрицательной).

Для формирования вихревой спиновой структуры необходимо, чтобы энергия магнитной анизотропии была сравнима с обменной энергией [115]. Это условие выполняется в случае ряда редкоземельных металлов и их сплавов с 3d – переходными металлами. Например, вихревая структура экспериментально изучена в диспрозии и гольмии, в которых высокая магнитная анизотропия обусловлена взаимодействием данного трехвалентного редкоземельного иона с окружающими его трехвалентными ионами (лигандами), т.е. магнитная анизотропия является одноионной. В металлах Ho и Dy магнитная анизотропия сравнима с обменной энергией, но не превосходит последнюю. Интерметаллические гексагональные соединения типа  $RNi_5$ , где R – редкоземельный ион, обладают магнитно-кристаллической анизотропией, энергия которой на порядок превышает энергию обменного взаимодействия. В наибольшей степени это реализуется в случае соединения  $TbNi_5$ , в котором, спины Tb- ионов упорядочены в базисной плоскости [116].

Соединение  $TbNi_5$  уже исследовалось различными экспериментальными методами. В частности, на поли- и монокристаллических образцах были проведены измерения намагниченности [117], [118], удельной теплоемкости [119], неупругого рассеяния нейтронов [120], [121], X-ray magnetic circular dichroism спектроскопии [122] и спин-эхо [123] и дифракции нейтронов [124], [125]. Результаты этих исследований довольно хорошо объяснялись на основе модели коллинеарной ферромагнитной структуры, и, казалось бы, не было оснований сомневаться в правильности этой модели. Однако, выполненные группой Бланко измерения электросопротивления [126], АС-восприимчивости и намагниченности [127], [128] указывали на то, что магнитное состояние соединения  $TbNi_5$ , по-видимому, более сложное, чем простой ферромагнетик. Согласно [126] электросопротивление, измеренное вдоль оси a (направление легкого намагничивания), показывает нормальное поведение для ферромагнетика с температурой Кюри  $T_C = 23$  К, тогда как при измерениях вдоль оси c (трудное направление) возникал пик по температуре, не совпадающий с  $T_C$ . Этот пик наблюдался при 17.4 и 21.2 К, соответственно, в режимах охлаждения и нагревания образца. Согласно [127], [128] аномальное поведение при изменении температуры и внешнего поля проявляет и АС-восприимчивость. Ее кривая температурной зависимости имеет два максимума - один при  $T_f = 16.5$  К другой при  $T_p = 23.5$  К. Авторы [128] предположили, что между  $T_f$  и  $T_p$  соединение  $TbNi_5$  является

антиферромагнетиком с геликоидальной структурой, а для  $T < T_f$  соединение становится ферромагнетиком. Следует также отметить, что в работах [127], [128] был сделан вывод о подавлении антиферромагнитной фазы и инициирования ферромагнитной структуры в  $TbNi_5$  при воздействии весьма слабого поля ( $H_c = 450$  Э).

Позднее нами были проведены нейтронографические измерения поликристаллического образца  $TbNi_5$  и были обнаружены сателлиты, свидетельствующие о существовании несоизмеримой магнитной структуры [129], [130], [131]. Мы описали структуру как FAN-подобную структуру с двумя волновыми векторами:  $k_1=0$  и  $k_2 \approx 2\pi/c(0, 0, 0.019)$ . В этой структуре магнитный момент иона Tb имеет две, расположенные в базисной плоскости, взаимно ортогональные компоненты. Одна из них ферромагнитная компонента ( $\mu_f$ ), другая модулированная ( $\mu_{mod}$ ). Происходящие от модулированной компоненты магнитные сателлиты наблюдались при понижении температуры от 23 К. Более того, мы не обнаружили особенностей в поведении интенсивностей ни ферромагнитных рефлексов, ни сателлитов при 16.5 К, где, в соответствии со сделанным в [127, 128] предположением, должен происходить с повышением температуры фазовый переход от геликоидальной структуры к ферромагнитной фазе.

Хотя энергия магнитной анизотропии в  $TbNi_5$  велика, однако это легкоплоскостной магнетик, тогда как для систем магнитной записи необходимы материалы с одноосной анизотропией. Это стимулировало нас начать изучение тройных интерметаллических гексагональных соединений  $Tb_xEr_{1-x}Ni_5$ . В этих соединениях ионы эрбия обладают магнитнокристаллической анизотропией типа “легкая ось”, причем это ферромагнетики. Таким образом, в системе соединений  $Tb_xEr_{1-x}Ni_5$ , возможно, удастся реализовать магнитное состояние, когда спины ионов тербия образуют антиферромагнитную несоизмеримую структуру, а спины ионов эрбия ферромагнитную фазу. Одновременное наличие антиферро- и ферромагнитной фаз позволит, в принципе, изучить взаимодействие между этими фазами. Выяснение механизма такого взаимодействия важно для развития метода магнитной записи, использующей явление bias (скошенного) обмена. В этом случае рассматривается взаимосвязь между ферро- и антиферромагнитной подсистемами [132], [133], [134]. Особый интерес представляет случай, когда антиферромагнитная и ферромагнитная фазы имеют разные знаки магнитной анизотропии и, при этом температурные зависимости констант анизотропий также разные. В соединениях  $Tb_xEr_{1-x}Ni_5$  это условия реализуются: ионы тербия и эрбия имеют разные типы анизотропии и температуры переходов в парамагнитное состояние, что приводит к разным температурным зависимостям констант анизотропии и, что интересно с фундаментальной точки зрения, тогда следует ожидать формирования новых структур при замещении Tb ионов на ионы эрбия. В нашей работе [135] мы построили

магнитную фазовую диаграмму (Рис. Б3) соединений  $Tb_xEr_{1-x}Ni_5$ , основываясь, главным образом, на данных измерений восприимчивости и теплоемкости.

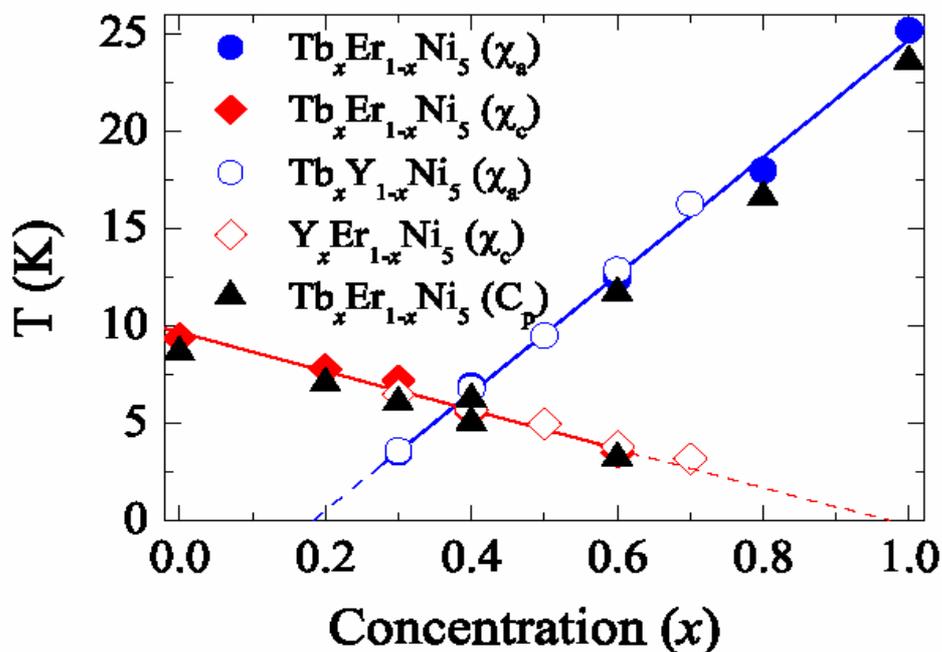


Рисунок Б3. Магнитная фазовая диаграмма соединений  $Tb_xEr_{1-x}Ni_5$ .

Как следует из Рис. Б3, магнитная фазовая диаграмма соединений  $Tb_xEr_{1-x}Ni_5$ , представляет собой две прямые, пересекающиеся в тетракритической точке. Видно, что существуют области концентраций вблизи тетракритической точки, где одновременно реализуются две (тербиевая и эрбиевая) магнитные подсистемы. Учитывая расположение спинов редкоземельных ионов в кристалле  $Tb_xEr_{1-x}Ni_5$  будем описывать эту магнитную систему как систему с XY – Изинг взаимодействиями. Следует отметить, что в литературе исследовано довольно большое XY – Изинг систем, в которых оба типа ионов образуют антиферромагнитный порядок, гораздо меньшее число исследований выполнено на системах аналогичных  $Tb_xEr_{1-x}Ni_5$  системе. Анализ литературы показывает, что вывод о типе мультикритической точки на магнитной фазовой диаграмме, построенной на основании данных магнитных измерений, оказываются не совсем точный, а порой и неправильный. Например, на фазовой диаграмме системы сплавов Tb – Tm две нижние линии имеют вид, соответствующий переходам второго рода [136], тогда как на диаграмме соединений  $Fe_xCo_{1-x}Br_2$  [137] нижние линии указывают лишь на ближний порядок. Для корректного заключения о типе мультикритической точки необходимы нейтронографические исследования таких систем, причем не только поликристаллических, но и монокристаллических образцов. Таким образом, целью нашего исследования является установление магнитных структур, формирующихся вблизи тетракритической точки на фазовой диаграмме соединений

$Tb_xEr_{1-x}Ni_5$  выяснение механизмов, ответственных за формирование этих структур, с целью применения полученных результатов в системах магнитной записи. Основным методом в нашем исследовании является метод когерентного рассеяния нейтронов. При этом будут проведены эксперименты как с использованием монохроматических неполяризованных так и на поляризованных нейтронов на поли- и монокристаллах.

Одним из старейших методов охлаждения до сверхнизких температур порядка милликельвина является метод адиабатического размагничивания парамагнитных солей, представляющих собой разбавленную систему магнитных диполей. Известно, что чем выше величина и плотность магнитных моментов в материале, тем выше значение относительной охлаждающей мощности рабочего тела. Однако с ростом плотности магнитных моментов в материале растёт энергия взаимодействия между магнитными диполями, что приводит либо к возникновению дальнего магнитного порядка, либо переходу в состояние типа спинового стекла при достижении критической температуры  $T_c$ , ограничивающей рабочий интервал температур магнитного холодильника. Даже при температурах немного выше критической магнитное охлаждение становится менее эффективным вследствие уменьшения энтропии, обусловленного возникновением корреляций ближнего магнитного порядка.

В отличие от парамагнитных солей высокофрустрированные системы могут обладать высокой плотностью магнитных моментов, оставаться в неупорядоченном состоянии и охлаждаться при адиабатическом размагничивании быстрее, чем разбавленные парамагнитники [138]. Благодаря этой особенности материалы с высокой степенью фрустрации в магнитной подсистеме обладают потенциалом применения в магнитокриогенной технике. Ярким примером такого соединения является галлий-гадолиниевый гранат  $Gd_3Ga_5O_{12}$  с фрустрацией на решётке граната (Рис. Б4) [139].

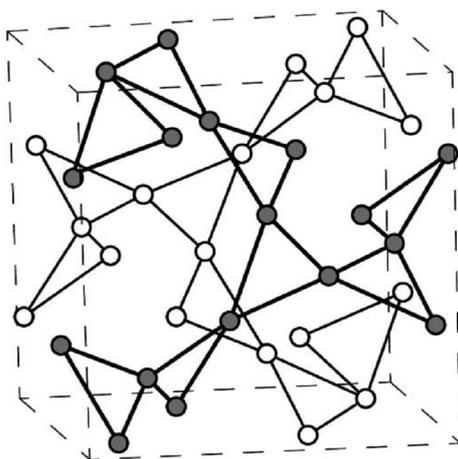
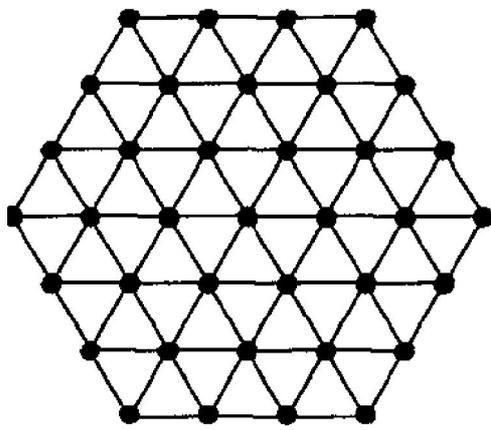


Рисунок Б4. Решетка граната

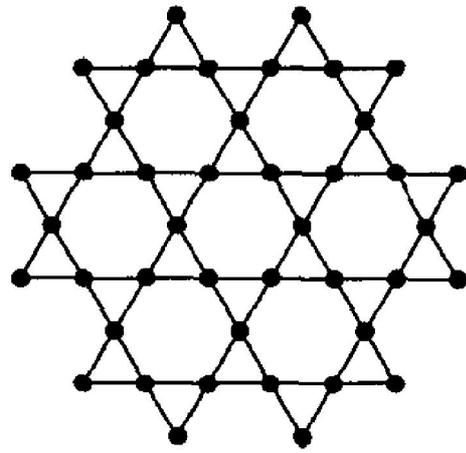
В настоящем проекте предполагается исследование магнитного состояния и магнитотепловых свойств в системе редкоземельных интерметаллидов  $R_5Pd_2$  с высокой степенью фрустрации в магнитной подсистеме.

Фрустрация в физике – это явление невозможности одновременной минимизации всех слагаемых гамильтониана в присутствие конкурирующих взаимодействий [140]. Впервые термин фрустрация был использован для объяснения спин-стеклового поведения аморфных материалов со случайным набором положительных и отрицательных обменных взаимодействий [141]. Позднее было показано, что эффект фрустрации может существовать и в материалах с совершенной кристаллической структурой, становясь причиной появления необычных магнитных свойств, как, например, реализация неколлинеарных и несоизмеримых магнитных структур [142], необычное поведение критических свойств и бесконечно вырожденные основные состояния [143, 144, 145, 146].

Известно, что эффект фрустрации условно можно разделить на два типа: фрустрация обменных взаимодействий и геометрическая фрустрация антиферромагнитных взаимодействий. Тем не менее, часто оба типа фрустрации могут сосуществовать в одной системе [147]. Геометрическая фрустрация реализуется в системах с антиферромагнитным обменом между нечётным числом ближайших соседних магнитных атомов. Ярким примером подобных систем являются двумерные изинговские магнетики на основе треугольных решёток с общими гранями (Рис. Б5а) и решёток Кагоме, где треугольные элементы имеют общие вершины (Рис. Б5б). Для подобных систем не существует коллинеарной конфигурации магнитных моментов, одновременно удовлетворяющей антиферромагнитным взаимодействиям между ближайшими соседями, что приводит к вырождению основного состояния. Принципиальное отличие этих решёток состоит в том, что при переходе от изинговских спинов к системе типа лёгкая плоскость X-Y или абсолютно изотропной гайзенберговской системе спинов для треугольной решётки находится уникальное основное состояние, т.н.  $120^\circ$ -градусная структура. Для решёток Кагоме основное состояние по-прежнему остается вырожденным [148]. Трёхмерными аналогами треугольных решёток и решёток Кагоме являются гранецентрированные кубические антиферромагнетики (Рис. Б6а) и решётки типа пироклор (Рис. Б6б), обладающие бесконечно вырожденным основным состоянием [149, 150]. В работах [151]-[152] показано, что вторичные взаимодействия либо эффект тепловых флуктуаций может приводить к снятию вырождения основного состояния и выбору одной из возможных конфигураций магнитного упорядочения, т.е. появлению дальнего магнитного порядка.

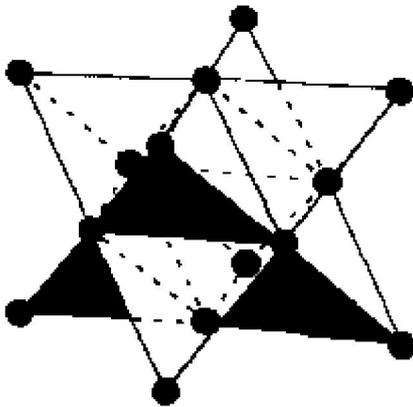


a) P63/mmc; 2a

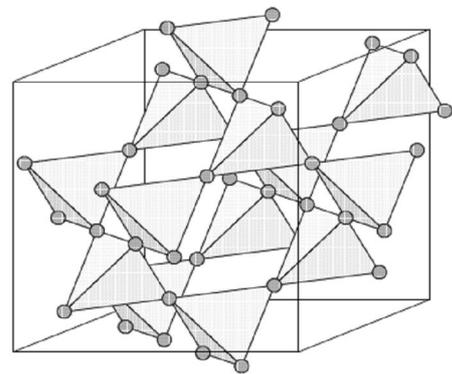


b) P63/mmc; 12k

Рисунок Б5. Треугольная решетка (a); решетка КагOME (b).



(a) FCC Fm3



(b) Fd3m, 16c

Рисунок Б6 . (a) ГЦК антиферромагнетик, (b) Решётка типа пирохлор.

Фрустрация обменных взаимодействий может проявляться в любой системе спинов, связанных дальнедействующим осциллирующим обменным взаимодействием РККИ типа. Конкуренция обменных взаимодействий в таких системах может приводить к неупорядоченным магнитным состояниям типа спинового стекла, спинового льда, спиновой жидкости и т.д. либо к сложным компромиссным конфигурациям магнитных моментов [153]. Возникающие сложные длиннопериодические магнитные структуры обычно интерпретируют в рамках формализма плоских блоховских волн распространяющихся в объеме кристалла и характеризуют волновым вектором магнитной структуры  $Q$ . Согласно модели самосогласованного периодического поля [154], волновой вектор  $Q$  возникающей при температуре упорядочения магнитной структуры определяется условием максимума Фурье-

образа обменного интеграла  $J(Q)$  и в общем случае период магнитной структуры несоизмерим с периодом кристаллографической ячейки. В этом случае для изинговской системы спинов может быть реализована несоизмеримая амплитудно-модулированная структура (продольная/поперечная спиновая волна), в то время как для системы с анизотропией типа лёгкая плоскость возможна геликоидальная магнитная структура. Подобные структуры экспериментально подтверждены методами магнитной нейтронографии в различных редкоземельных интерметаллических системах [155]. Необходимо отметить, что эффект фрустрации приводит к тому, что помимо основного состояния со сложной компромиссной конфигурацией магнитных моментов может существовать целый спектр близких по энергии состояний, переход в которые возможен при незначительном воздействии на систему внешних факторов (магнитное поле, температура и т.д.). Ярким примером тому является полученная на основе ANNNI-модели «лестница дьявола», чья фазовая диаграмма представляет собой набор длиннопериодических магнитных структур [156, 157].

В настоящее время существует широкий спектр экспериментальных методик для исследования магнитного состояния и магнитной структуры твердых тел: магнитные измерения в квазистационарных и импульсных полях, круговой магнитный дихроизм, мюонная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, магнитная нейтронография и пр. Тем не менее, метод магнитной нейтронографии для исследования сложных магнитных структур является уникальным, поскольку в отличие от остальных методик позволяет однозначно определить взаимную ориентацию магнитных моментов магнитоактивных атомов и их направления относительно главных кристаллографических направлений [158]. Одним из примеров уникальности данной методики является исследование амплитудно-модулированных структур, несоизмеримых с кристаллографической ячейкой в редкоземельных интерметаллических соединениях. В работах [159, 160] для системы соединений  $RNi_2Si_2$  с фрустрацией конкурирующих обменных взаимодействий было показано, что несоизмеримая амплитудно-модулированная структура может оставаться стабильной вплоть до сверхнизких температур, что противоречило теоретическим представлениям [161, 162]. Решение данной фундаментальной проблемы было найдено в рамках модели самосогласованного периодического поля [154], учитывающей дальнедействующее осциллирующее обменное взаимодействие и эффекты кристаллического поля. В частности, было показано, что амплитудно-модулированные структуры, несоизмеримые с кристаллографической ячейкой могут существовать вплоть до сверхнизких температур в случае, когда основное состояние редкоземельного иона – немагнитный синглет [163]. Более позднее нейтрон-дифракционное исследование магнитного состояния системы редкоземельных интерметаллидов типа  $R_3T$  с фрустрацией конкурирующих обменных

взаимодействий с крамерсовыми [<sup>164</sup>, <sup>165</sup>] и некрамерсовыми [<sup>166</sup>, <sup>167</sup>, <sup>168</sup>] редкоземельными ионами подтвердили справедливость применения модели самосогласованного периодического поля для объяснения существования несоизмеримых магнитных структур вплоть до сверхнизких температур.

Тем не менее, область применения методов нейтронографии не ограничивается лишь анализом дальнего магнитного порядка в системах с фрустрацией обменных взаимодействий. Рассеяние нейтронов эффективно применяется для исследования экзотических магнитных состояний (спиновое стекло, спиновый лёд, спиновая жидкость и т.д.) и корреляций ближнего магнитного порядка, характерных для геометрически фрустрированных систем. Отчётливо данную тенденцию можно проследить на примере класса соединений  $R_2M_2O_7$  ( $R^{3+}$  - редкоземельный элемент,  $M^{4+}$  - 3d-металл), кристаллизующихся в кубическую структуру с решёткой типа пирохлор (Рис. Б6б). Нейтронографический эксперимент на монокристаллическом образце  $Ho_2Ti_2O_7$  показал, что вырождение основного состояния может иметь место и в случае *ферромагнитного* обмена между магнитоактивными атомами в

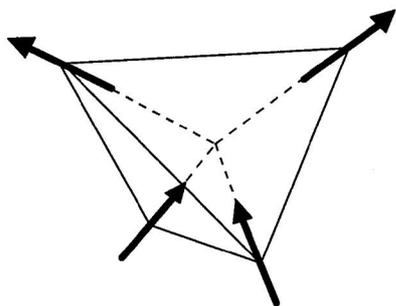


Рисунок Б7 Основное состояние одного тетраэдрического элемента с ферромагнитным обменом между спинами и изинговским характером локальной анизотропии.

узлах тетраэдра [<sup>169</sup>]. Ферромагнитный обмен между соседними атомами в узлах тетраэдров и наличие лёгких осей типа  $\langle 111 \rangle$  приводят к шестикратному вырождению основного состояния тетраэдрического элемента. Два из четырёх спинов направлены внутрь тетраэдра и два вовне подобно смещению атомов водорода в структуре обычного льда (Рис. Б7). По аналогии с обычным льдом подобное состояние называется «спиновый лёд».

Для соединения  $Tb_2Ti_2O_7$  с основным состоянием типа «спиновая жидкость» методами нейтронографии было показано, что бесконечно вырожденное основное состояние чувствительно к внешним возмущениям. Замещение атомов Ti атомами Sn [<sup>170</sup>], приложение давления, внешнего магнитного поля снимает вырождение основного состояния и в системе реализуется дальний антиферромагнитный порядок [<sup>171</sup>, <sup>172</sup>].

Соединения  $R_5Pd_2$  ( $R=Gd, Tb, Dy, Ho$ ) впервые были синтезированы Берковиц и др. [<sup>173</sup>]. Согласно данной работе тяжелые редкие земли с палладием кристаллизуются в тетрагональную объёмцентрированную структуру. Более поздние работы [<sup>174</sup>] показали, что тяжелые редкие земли  $R=Tb, Ho, Er, Tm, Lu$  а также Y с палладием в концентрации 28.5 ат.% кристаллизуются в гранцентрированную кубическую решётку, описываемую пространственной группой Fd-3m. Элементарная ячейка данной структуры ( $a=13.52 \text{ \AA}$ )

состоит из 48 атомов редкой земли, занимающих позицию 48f полностью (Рис. Б8а), 16 атомов редкой земли занимающих позицию 32e статистически на 50% (Рис. Б8б), 4 атомов редкой земли, статистически перемешанных с 28 атомами палладия, занимающими ещё одну позицию 32e полностью (Рис. Б8с). Таким образом, кристаллическая структура обладает характерным для геометрически фрустрированных систем треугольным упорядочением редкоземельных атомов по позициям 48f и беспорядком в расположении редкоземельных атомов в позициях 32e. Уникальная кристаллическая структура предполагает, что эффект геометрической фрустрации и фрустрации обменных взаимодействий играет ключевую роль в формировании магнитного состояния соединений  $R_5Pd_2$ .

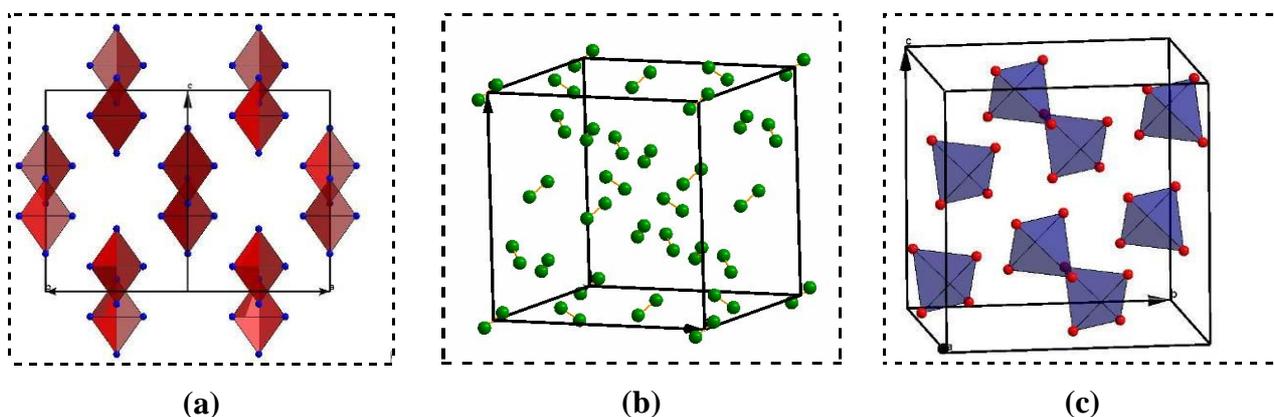


Рисунок Б8. Кристаллическая структура соединений  $R_5Pd_2$ . (а) Редкоземельные атомы в позиции 48f; (б) редкоземельные атомы статистически занимающие 50% позиций типа 32e; (с) атомы палладия и редкой земли статистически перемешанные в позиции 32e.

Хорошо известным фактом для систем R-T (R - редкая земля; T - 3d, 4d металл) является существование двух противоположных тенденций при уменьшении концентрации d-металла: а) рост энергии f-d обменного взаимодействия и б) уменьшение величины магнитного момента, приходящегося на атом d-металла. Огромную роль при этом играют эффекты гибридизации 5d электронов R-ионов и 4d-электронов переходного металла. Первые исследования магнитных свойств соединений  $R_5Pd_2$  [175] подтвердили, что ионы палладия не обладают магнитным моментом и для всех соединений наблюдается переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние при температурах от 15К (Er) до 63.5К (Tb). Более поздние комплексные исследования электросопротивления, магнитных свойств и XPS спектров соединений  $R_5Pd_2$  [176] показали, что для составов с редкоземельными элементами Tb, Dy преобладают антиферромагнитные взаимодействия и имеет место сильная поляризация 4d зоны палладия. Для редкоземельных ионов с меньшим значением спина Ho, Er поляризация 4d зоны палладия незначительна и в данных соединениях преобладают ферромагнитные взаимодействия. Необходимо отметить, что оценка параметров магнитокалорического эффекта для соединения  $Ho_5Pd_2$  в работе [177] показала

рекордную в области низких температур относительную охлаждающую мощность, делая данное соединение перспективным материалом для магнитокриогенной техники. Тем не менее, на сегодняшний день не существует опубликованных в литературе экспериментальных данных однозначно определяющих магнитное состояние и магнитную фазовую диаграмму соединений  $R_5Pd_2$ . Принимая во внимание специфическую кристаллическую структуру и данные о наличии конкуренции ферро- и антиферромагнитных взаимодействий в системе редкоземельных интерметаллидов, можно ожидать реализации сложных магнитных состояний в системе  $R_5Pd_2$ .

Исследование магнитного состояния и анализа магнитной фазовой диаграммы в системе редкоземельных интерметаллидов  $R_5Pd_2$  с помощью методов магнитной нейтронографии и комплексных магнитных измерений является одной из задач нашего проекта.

Интерметаллические соединения  $La(Fe_{13-x}M_x)$  известны с конца 1960-х годов [178], [179] и их магнитные свойства были первоначально изучены в середине 1980-х [180], [181]. М обычно представляет элементы, такие как Si и Al. Фаза  $LaFe_{13}$  не существует в бинарной системе La-Fe. Поэтому необходимо добавлять другие элементы, чтобы получить фазу  $La(Fe_{13-x}M_x)$  при больших содержаниях железа. Фазы  $La(Fe_{13-x}M_x)$  имеют кубическую  $NaZn_{13}D_{23}$ - типа структуру 0-0 с параметром ячейки  $\sim 11.5$  Å. Palstra и другие авторы доложили некоторые необычные магнитные свойства фаз  $La(Fe_{13-x}Si_x)$  [180], [181]. Для сплавов  $La(Fe_{13-x}Si_x)$   $T_C$  увеличивается от 198 К при  $x = 1.5$  до 268 К при  $x = 2.5$ , в то время как магнитный момент на атом железа уменьшается от 2.08 до 1.85  $\mu_B/Fe$  когда  $x$  увеличивается от 1.5 до 2.5. Далее они отметили смягчение решетки в окрестности температуры Кюри, которое они ассоциируют с инвар- эффектом [180]. В 1999 году Fujita и др. [182] наблюдали в  $La(Fe_{11.44}Si_{1.56})$  большое изменение объема ( $\sim 1.5\%$ ) несколько выше  $T_C$  при измерениях в магнитном поле около 10 килоэрстед. В работе [182] этот факт объясняется как метамагнитный переход в системе коллективизированных электронов. В 2001 году Hu и др. [183] впервые обнаружили гигантский магнитокалорический эффект (МКЭ) в  $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$  сплавах. Они доложили, что в сплаве  $La(Fe_{11.4}Si_{1.6})$  (плотность 7.229  $g/cm^3$ ), который упорядочивается при  $T_C = 208$  К энтропия уменьшается на  $\Delta S_M = -140$   $mJ/cm^3K$  при изменении магнитного поля от 0 до 50 килоэрстед. Они также нашли, что когда атомы железа замещаются на атомы кремния температура Кюри увеличивается, а МКЭ существенно уменьшается : для  $La(Fe_{10.4}Si_{2.6})$   $T_C = 243$  К и  $\Delta S_M$  в шесть раз меньше, чем для  $La(Fe_{11.4}Si_{1.6})$  при изменении магнитного поля от 0 до 20 kOe . В 2002-2003 годах по МКЭ в  $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$  появился ряд статей [184], [185], [186], [187], [188]. Экспериментальные данные по  $T_C$  и  $\Delta S_M$  из этих работ представлены на Рис.Б9.

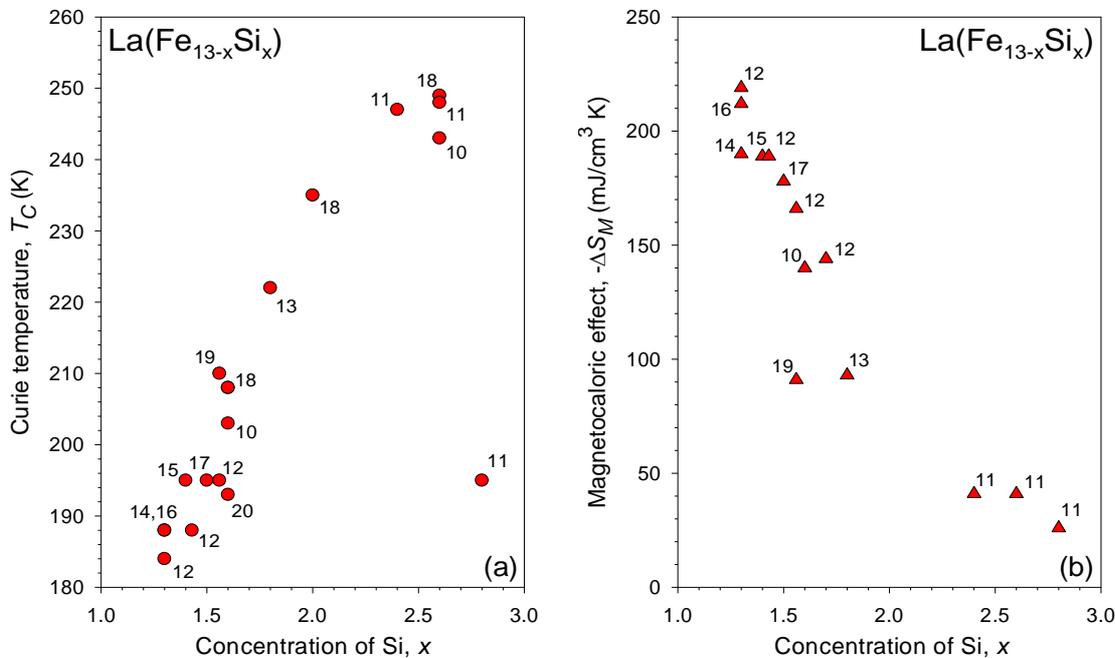


Рисунок Б9. Зависимость  $T_C$  от  $x$  для системы сплавов  $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)$  (a) и зависимость  $\Delta S_M$  от  $x$  в магнитных полях 0-50 кЭ.

Температурные зависимости  $\Delta S_M$  для составов с малыми  $x$  ( $x \leq 1.7$ ) резкие и имеют форму похожую на небоскреб для малых магнитных полей (0 – 20 кЭ), но уширяются со стороны высоких температур для больших изменений магнитного поля (больше 0 – 30 кЭ) (см. например [189]). Такое поведение типично для магнитных фазовых переходов первого рода. Для  $x$  больших 2.4, кривые  $\Delta S_M(T)$  имеют форму крыши, которая типична для магнитных переходов второго рода [189]. По мнению авторов работ [189], [190], [191], магнитный фазовый переход первого рода и сопутствующее аномальное поведение: гигантская магнитострикция и гигантский МКЭ в  $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)$  для  $x < 1.7$  обязаны метамагнитному переходу в системе коллективизированных электронов. То есть, переходу парамагнетик – ферромагнетик под действием внешнего магнитного поля при температурах несколько выше  $T_C$ .

Wang F. и др. [192] методом нейтронографии установили, что атомы La в  $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)$  занимают позицию 8a, а атомы железа позиции двух типов: Fe(1) в позиции 8b, Fe(2) в 9b1. Обозначения позиций даны для структуры  $\text{NaZn}_{13}$ . В работе [192] также показано, что атомы кремния равновероятно замещают обе позиции атомов железа.

В настоящее время соединения  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  интенсивно изучаются с точки зрения их применения как перспективных материалов для систем магнитного охлаждения, работающих при комнатных температурах.

Особенности магнитных свойств соединений  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  обычно объясняются на основе теории метамагнетизма коллективизированных электронов (ТМКЭ) [189] – [191]. В настоящее время ТМКЭ и зонные расчеты позволяют проводить только качественный

анализ экспериментальных данных этих соединений. Мы же в своих работах [193], [194], [195], [196] предложили оригинальный вариант обменно-стрикционной модели ферромагнетика и показали, что она удовлетворительно количественно объясняет основные магнитные свойства ферромагнетиков  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ . В последующей своей работе планируем обобщение нашей модели для учета теплового расширения решетки и применение её к расчету магнитных и магнитокалорических свойств гидридов на основе соединений  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ .

Так как эти соединения показывают близкие к рекордным значениям величины МКЭ и линейной магнитострикции, важно знать причины такого поведения и влияние различного рода внешних воздействий на их свойства. Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое изучение магнитных, тепловых и решеточных свойств ферромагнетиков  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ . В связи с этим будут проведены эксперименты по измерению теплового расширения и магнитных свойств ферромагнетика  $\text{La}(\text{Fe}_{0.86}\text{Si}_{0.14})_{13}$ , а также нейтронографические измерения структурных изменений исходного образца и образца этого же состава облученного флюенсом быстрых нейтронов. Разрабатываемая нами модель ферромагнетика позволит описать экспериментальные результаты по исследованию магнитных, тепловых и упругих свойств данных образцов и дать целенаправленный прогноз для их практического применения.

Неослабевающий интерес к исследованиям физических свойств легированных магнитоактивными ионами двойных соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  (где А, В – переменные символов химических элементов в периодической таблице Д.И.Менделеева, а верхние индексы указывают на принадлежность элемента к группе периодической системы) в последнее десятилетие связан с перспективами их использования в электронно-оптических устройствах [197], [198] и приборах со спиновой поляризацией тока (устройствах спинтроники) [199].

Рассматриваемые материалы принято относить к разбавленным магнитным полупроводникам (РМП), они особенно привлекательны для создания полупроводниковых магнетиков, главным образом, представлением о возможности замещения катионов исходного соединения магнитными ионами с частично заполненными  $d$ - (или  $f$ -) оболочками. Ионы переходных металлов при этом должны иметь в получившемся соединении ту же валентность, что и замещённые ими атомы в исходном. В качестве легирующих объектов на сегодняшний день выступают в первую очередь атомы  $3d$ - металлов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) и редкоземельных элементов (Eu, Gd, Er и др.). Полученные в результате легирования соединения обычно рассматриваются как состоящие из двух взаимодействующих подсистем: первую образуют электроны проводимости и электроны валентной зоны; вторую –

совокупность локализованных магнитных моментов на статистически распределенных магнитных атомах. При этом относительная простота кристаллической структуры и знание физических свойств исходных матриц делает полученные в результате легирования чужеродными ионами полупроводники замечательными модельными объектами для изучения особенностей различных взаимодействий: межатомных, обменных, вибронных и др. Как показывают исследования [200], [201], [202] и ссылки в них], открываются широкие перспективы для управления интересующими физическими свойствами варьированием концентрации, сорта внедренных ионов, выбором матрицы легирования. Трёхэлементный химсостав РМП обеспечивает возможность регулирования зонных и структурных характеристик соединений путём изменения концентрации входящих в него компонентов, а также путем синтеза твёрдых растворов с замещением по катиону (аниону) ионами другого сорта, относящихся к той же группе периодической системы, что и формирующие исходное вещество компоненты. Наблюдаемый полиморфизм матриц для легирования, существование метастабильных состояний РМП, кристаллическую структуру которых определяет, по-видимому, сорт магнитоактивных ионов в соединении (например, [203]), также могут являться факторами управления физическими свойствами РМП.

Одной из основных проблем создания РМП для спинтроники на сегодняшний день по-прежнему остаётся задача синтеза веществ, которые обладали бы дальним магнитным порядком при комнатной температуре, при этом сохраняли бы полупроводниковый характер своих транспортных свойств в широком диапазоне температур, включая область существования дальнего магнитного порядка. С точки зрения проектирования электронно-оптических элементов на базе указанных соединений интерес представляет такое свойство допированных материалов, как внутрицентровое излучение внедренного  $3d$ -иона, подразумевающее знание деталей зонной структуры. Однако, обе приведенные проблемы, решаемые на базе двойных полупроводников, оказываются тесно взаимосвязанными. Обе группы свойств – зонных и магнитных – становятся привязанными к тонким особенностям кристаллической структуры полученного допированного соединения; особенно это значимо, когда в качестве допанта используются  $3d$ - ионы разного сорта: их внешняя, в общем случае, несферическая  $d$ - оболочка должна задавать в соединении параметры межатомных взаимодействий и электронного строения для локального окружения, отличные от действующих в однородной матрице, и всё это будет формировать тенденции к трансформации исходной кристаллической структуры. На это же указывает и трудность синтезировать однородные легированные  $3d$ - ионами соединения двойных полупроводников с повышенным содержанием допанта [204], где исключение составляет  $Mn^{2+}$  со сферически симметричной  $d$ - оболочкой.

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

- Выявить влияние кулоновских корреляций взаимодействия электронов на формирование тонких особенностей кристаллической структуры и магнетизма твёрдых растворов полупроводников II-VI с магнитоактивными  $3d$ - ионами.
- На примере монокристаллов широкозонных полупроводниковых соединений II-VI исследовать влияние легирования магнитоактивных  $3d$ - ионов на структурные особенности кристаллической решетки твёрдых растворов во взаимосвязи с магнитными свойствами и особенностями зонной структуры выбранных объектов.
- Выяснить роль халькогена (S, Se и, возможно, Te) в формировании тонких особенностей кристаллической структуры изучаемых соединений – твёрдых растворов с замещением по халькоген-компоненту.
- Построить на качественном уровне физическую модель формирования тонких особенностей структуры кристаллической решетки легированных полупроводников II-VI и их твёрдых растворов.

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

Анализируя состояние дел в области поиска путей целенаправленного формирования физических свойств материалов для спинтроники, необходимо заострить внимание на следующем. В 2000 г. (Dietl, et.al.) было сделано теоретическое предсказание о возможности создать на базе широкозонного РМП (с основой, например,  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^{VI}$  и т.д.) ферромагнитный полупроводник путем легирования немагнитной матрицы магнитоактивными ионами. При этом дальний магнитный порядок может существовать в диапазоне температур, включая комнатные и выше [205], что определяет исходное соединение  $A^{II}B^{VI}$ . Отмеченная работа послужила стимулом для экспериментальных попыток синтезировать вышеописанный магнитный полупроводник. Однако полученные на сегодняшний день результаты носят скорее противоречивый характер. Действительно, опубликованы работы [206], [207], [208], [209], свидетельствующие о существовании ферромагнетизма в соединениях  $ZnO-M^{2+}$  ( $M=Ni, Mn, Co$ ) с точкой Кюри выше комнатной температуры. По другим данным

[<sup>210</sup>], [<sup>211</sup>], [<sup>212</sup>], [<sup>213</sup>], [<sup>214</sup>], [<sup>215</sup>], [<sup>216</sup>], в этих же соединениях переход в магнитоупорядоченную фазу происходит в низкотемпературной области с охлаждением, либо отсутствует в интервале температур от комнатной до 4К. Как замечено в [<sup>217</sup>], разнообразие получаемых результатов измерений магнитных свойств РМП отражает зависимость их формирования от процедуры и условий синтеза, а также вида конечного продукта (массивный образец, порошок, плёнка и т.д.). Более строгий анализ и критический обзор результатов измерений физических свойств различного вида разбавленных магнитоактивными ионами полупроводников (главным образом, плёнок и нанопроволок) сделан в работе [<sup>199</sup>]. Указывается, что во многих случаях главной сложностью синтезировать магнитный полупроводник является кластеризация магнитоактивной примеси в сплавы с немагнитным компонентом. В таком случае, магнитные свойства полученного образца будут определяться свойствами магнитного сплава, образовавшего кластеры в конечном продукте синтеза (на это указывают совпадения температур магнитных переходов и характер магнитных свойств синтезированного РМП с данными, полученными ранее на конкретном сплаве или соединении с магнитоактивной примесью с одним из компонентов РМП). Поэтому многие из опубликованных результатов о магнетизме РМП (особенно это относится к монокристаллам, выращенным методом Чохральского, а также тонким плёнкам и нанопроволокам) нуждаются в перепроверке [<sup>199</sup>]. Сравнительно недавно были синтезированы посредством закалки с высокой температуры и при наложении внешнего гидростатического давления поликристаллы твёрдых растворов  $Zn_{1-x}M_xO$  ( $M=Mn, Fe, Co, Ni$ ), обладающие структурой каменной соли при комнатной температуре [<sup>203</sup>]. Структурные и магнитные свойства указанных соединений ещё детально не изучены.

Помимо целенаправленного формирования дальнего магнитного порядка в полупроводниках, существуют другие требования, предъявляемые к РМП со стороны спинтроники. Ими являются: высокая подвижность носителей заряда и время спиновой когерентности [<sup>199</sup>]. Указанные характеристики требуют знаний деталей зонной структуры соединений и способов их эффективного варьирования. С точки зрения конструирования электронно-оптических приборов на базе наиболее перспективных для этой цели РМП на основе  $A^{II}B^{VI}$  интересны внутрицентровые переходы внедренных магнитоактивных ионов. Опубликованные в работах [<sup>218</sup>], [<sup>219</sup>], [<sup>220</sup>], [<sup>221</sup>] данные, полученные методами фотolumинесценции, оптического поглощения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской эмиссионной спектроскопии на образцах твердых растворов  $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}:M$  ( $M=3d$ - ион;  $x, y$  – концентрации соответствующих компонентов в соединении), указывают на сильную зависимость оптических свойств от сорта легированного  $3d$ - иона и неприменимость модели Людвиг-Вудбери (Ludwig-Wudbury model [<sup>222</sup>]) для

модификации зонной структуры рассматриваемого класса соединений при допировании переходными элементами. Таким образом, указанные соединения твёрдых растворов действительно интересны с точки зрения исследований тонких особенностей их кристаллической структуры.

Как было показано нами в работах [223], [224], [225], [226], [227], в твёрдых растворах  $A_{1-x}M_xB^{VI}$  ( $M=3d$ -ион) возможны локальные наноиоискажения кристаллической структуры, индуцированные допированными ионами. Нейтронографическими исследованиями, проведенными, главным образом, на образцах-монокристаллах допированных  $3d$ - ионами широкозонных полупроводников ZnSe, было выявлено нетипичное поведение диффузного вклада в рассеяние в окрестности сильных брэгговских рефлексов – его зависимость от направления в обратной решётке образца, определяемая, вдобавок, сортом легированного иона, а также очевидная зависимость от температуры. При этом на чистых (недопированных) соединениях двойных полупроводников аналогичного диффузного вклада в рассеяние нейтронов обнаружено не было. На основе анализа полученных данных было сделано заключение, что основной причиной описанного диффузного рассеяния в легированных магнитоактивными ионами полупроводниках могут являться пространственные нанонеоднородности кристаллической структуры - локально-деформированные состояния. Были сделаны следующие выводы.

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

3. С понижением температуры протяженность деформированных областей структуры легированного  $3d$ - ионами полупроводника изменяется. Существенное изменение топологии структурных неоднородностей с температурой может быть следствием «эффекта самоорганизации кристаллической решетки» - посредством спонтанного упорядочения дефектов в кристаллической решетке осуществляется существенное снижение упругой энергии в соединениях [228].
4. Размеры структурных неоднородностей и их пространственная топология зависят от типа примесного  $3d$ - иона. В РМП на основе  $ZnCh$  ( $Ch = O, Se$ ) существует два типа локальных искажений кристаллической решетки: 1- нанодформации тригонального типа, обусловленные ионами  $Ni, V$ ; 2- искажения тетрагонального типа, индуцированные ионами  $Cr$  [223, 224]. Согласно нашим предварительным результатам, ионы  $Fe^{2+}$  являются источником тетрагональных искажений координационного тетраэдра из атомов халькогена в  $ZnCh$ .
5. В соединениях  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  признаки структурных неоднородностей обнаружены не были [224].
6. При рассмотрении свойств неоднородностей кристаллической структуры РМП на основе  $A^2B^6$  имеет значение сорт атомов локального окружения примесного иона и, возможно, структурный тип полупроводниковой матрицы. Так, проведенные нейтронографические исследования слаболегированных объемных монокристаллов с кубической структурой  $Zn_{1-x}V_xSe$  ( $x=0.0018$ ) и  $Zn_{1-x}V_xTe$  ( $x=0.0002$ ) позволяют утверждать о повышенной реакции кристаллической решетки  $ZnTe$  (по сравнению с  $ZnSe$ ) на возмущение, вносимое внедренным  $3d$ - ионом [227].
7. При повышенной концентрации допанта (порядка 0.05 в формульной единице) возможно формирование длинноволновых модулированных сверхструктур [225].

Данные о типах локальных искажений структуры в отдельных случаях дополнительно были подтверждены измерениями температурных зависимостей кристаллографических упругих модулей соединений [224]. Наиболее вероятной причиной решеточных искажений в РМП на основе  $A^{II}B^{VI}$  с  $3d$ - металлами является эффект Яна-Теллера (ЭЯТ) [201]. Зависимость характеристик нанодформаций кристаллической структуры от сорта внедренного  $3d$ - иона в исходном  $ZnSe$  из данных нейтронографических исследований [223]-[227] косвенно подтверждает их ян-теллеровскую природу. С другой стороны, наблюдаемым ян-теллеровским решеточным деформациям в разбавленных магнитоактивными ионами полупроводниках  $A^{II}B^{VI}$  сопутствуют и упомянутые выше эффекты самоорганизации кристаллической решетки. (О наличии эффектов «самоорганизации кристаллической решетки» свидетельствуют и результаты проведенных магнитных измерений [224]-[227].) По нашему мне-

нию, данные, представленные в [200], [223]-[227], показывают, что ЭЯТ в РМП на основе  $A^{II}B^{VI}$  может служить одним из управляющих факторов в формировании зонных и магнитных свойств соединений – во-первых, посредством привносимых им изменений в электронной структуре исходного полупроводника, отражающихся в тенденциях к трансформациям кристаллической структуры, во-вторых, через сопутствующие ему эффекты самоорганизации кристаллической решетки.

Данные наших работ, указывающие на существование классификации структурных наноиискажений по их типам и эффекты самоорганизации кристаллической решётки в РМП на основе  $A^{II}B^{VI}$  с магнитоактивными ионами, наводят на мысль о полезности исследований тонких особенностей кристаллической структуры соединений данного типа, легированных магнитоактивными ионами разного сорта одновременно. Поскольку в основе типизации структурных наноиискажений, индуцируемых  $3d$ - примесью в  $A^{II}B^{VI}$ , лежит способность внешних частично заполненных электронных оболочек ионов переходных элементов к формированию вибронных эффектов с различными тенденциями в изменениях кристаллической и зонной структуры соединений, кажется имеющим смысл выяснить, как будут влиять указанные эффекты в сочетании друг с другом на формирование магнитных свойств полупроводника. Возможно, в попарном сочетании внедрённых ян-теллеровских ионов разного сорта, как с одинаковым, так и с различным типом наноиискажений исходной кристаллической решётки двойного полупроводника, проявятся тенденции, способствующие формированию сверхструктур, которые окажутся базой для установления дальнего магнитного порядка. При этом нужно отметить, что, например, ионы  $Mn^{2+}$  и  $Co^{2+}$  не являются ян-теллеровскими в тетраэдрическом промежуточном поле кубической структуры [229], однако их электронная  $3d$ - оболочка так же заполнена лишь частично. Поэтому будет также интересным, могут ли как-то влиять указанные ионы, при их допировании, на вибронные эффекты, генерируемые ян-теллеровскими ионами в полупроводниковом соединении. (Согласно данным работы [220], в допированных ионами  $Co^{2+}$  соединениях Zn-халькоген обнаружены признаки локальных искажений кристаллической структуры исходной матрицы легирования. Предварительные результаты наших нейтронографических исследований [230] также указывают на то, что в полупроводниках ZnSe(S):Co действительно существуют локально-искажённые области кристаллической решётки с протяжённостью порядка 10 нм, однако, в отличие от ситуации с ян-теллеровскими ионами в полупроводниковой матрице  $A^{II}B^{VI}$  с кубической структурой, искажения, индуцированные ионами кобальта, подавляются при охлаждении образцов. Полученные нами данные были поняты как проявления колебательных эффектов в соединениях, связанные с внедрением чужеродного иона.) На сегодняшний день ещё не предпринимались целенаправленные попытки синтеза образцов на

основе  $A^{II}B^{VI}$ , легированных магнитоактивными ионами разного сорта одновременно. В работе [231] описываются структурные и магнитные свойства соединений  $Zn_{1-x-y}Mn_xCu_yO$ , где со-допант медь вводилась с целью повысить плотность носителей заряда, что, по мнению авторов, должно способствовать формированию дальнего магнитного порядка. Полученные в работе [231] данные можно рассматривать ещё и как положительный результат проверки возможности одновременного допирования ионов разного сорта в полупроводниковую матрицу. Соединения с повышенным содержанием магнитоактивного допанта при со-допировании будут представлять, по нашему мнению, особый интерес в плане их магнетизма.

Исходя из требований формирования физических свойств разбавленных магнитных полупроводников для спинтроники, с учётом полученных нами данных нейтронографических исследований [223]-[227] и изложенных выше соображений относительно со-допирования полупроводниковых матриц, не менее интересным видится – исследовать на предмет структурных неоднородностей и возможностей формирования сверхструктур в системах не только легированных  $3d$ - ионами двойных полупроводников, но и их твёрдых растворов с замещением по компоненту А (элемент группы II соединения замещается другим элементом этой же группы) и/или по компоненту В (элемент группы VI замещается другим халькогеном), также разбавленных магнитными ионами. Известно, что ограниченный набор систем А – В способен образовывать квазибинарные системы, между некоторыми соединениями возникает непрерывный ряд твёрдых растворов [232]. Это даёт дополнительную возможность управлять электронной структурой в РМП на основе  $A^{II}B^{VI}$  с  $3d$ - ионами. Так, замещение Zn на Cd в соединении ZnSe приводит к сдвигу энергетического положения зоны проводимости, а замещение Se серой в этом же соединении влияет на положение валентной зоны. При этом расположение примесного уровня внедренного в полупроводник  $A^{II}B^{VI}$   $3d$ - иона по шкале энергий в зонной структуре становится предметом дискуссий [221]. В связи с изложенной выше информацией о тонких особенностях кристаллической структуры РМП, полученных легированием матриц  $A^{II}B^{VI}$   $3d$ - ионами, видятся уместными вопросы о том, 1) что представляет собой однородный твёрдый раствор  $A^{II}B_{(1)}^{VI}B_{(2)}^{VI}$  с точки зрения кристаллической структуры и её вариаций относительно локальной симметрии, 2) какие трансформации в тонких особенностях кристаллической структуры индуцирует легирование однородного твёрдого раствора  $A^{II}B_{(1)}^{VI}B_{(2)}^{VI}$  магнитоактивными  $3d$ - ионами. Предварительно сделанные нами выводы указывают на то, что роль халькогена в формировании структурных неоднородностей в РМП с  $3d$ - ионами на основе  $A^{II}B^{VI}$  заключается одновременно в повышенной реакции кристаллической решётки матрицы на индуцируемое в ней чужеродным  $3d$ - ионом возмущение и, возможно, в более

выраженных эффектах самоорганизации в структуре с ростом порядкового номера входящего в соединение элемента группы VI. Поэтому в разбавленных  $3d$ - ионами однородных твёрдых растворах бинарных соединений двойных полупроводников следует ожидать обнаружения сверхструктур, сформированных как в результате смещения (вызванных несоответствием параметров связи для различных компонентов А, В, входящих в раствор), так и упорядочения (обусловленных эффектами самоорганизации кристаллической решётки, связанными с наличием  $3d$ - примеси) входящих в состав ионов. При этом наибольший интерес должны представлять наборы данных о свойствах нанонеоднородностей кристаллической решетки в твёрдых растворах замещения по халькогену, содержащих ионы  $\text{Cr}^{2+}$  (или  $\text{Fe}^{2+}$ ),  $\text{Ni}^{2+}$  (или  $\text{V}^{2+}$ ),  $\text{Co}^{2+}$ . Полученная в результате наших исследований информация будет интересна не только с точки зрения достижения целей формирования заданных физических свойств РМП для спинтроники, но и для углубления понимания природы внутрицентровых переходов, на которых базируется зонная инженерия.

С другой стороны, с точки зрения описанных выше представлений, интерес представляют метастабильные фазы РМП – с кристаллической структурой, нехарактерной для исходной основы легирования. Так, при различии типов кристаллических структур чистого  $\text{ZnO}$  (структура вюрцита) и чистых оксидов  $3d$ - металлов (преимущественно, структура каменной соли), оказывается возможным синтезировать твёрдые растворы  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ), обладающие структурой каменной соли при комнатной температуре в широком диапазоне концентраций магнитоактивной примеси [203]. В отличие от классического легирования, когда на основе халькогенида цинка удаётся приготовить стабильный однофазный твёрдый раствор с магнитоактивными  $3d$ - ионами только при низком содержании последних, образцы  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  в модификации каменной соли показывают возможность синтезировать однородные по составу и структуре образцы как с большой, так и с относительно малой (менее 10%) концентрацией магнитоактивной примеси. Пределы растворимости  $3d$ - примеси в указанных однофазных твёрдых растворах зависят от сорта входящего в его состав иона. Следует учесть, что соединения с  $x=1$  (т.е.  $\text{MO}$ ,  $\text{M}=3d$ - металл) относятся к сильно коррелированным системам [233]. Разнообразие физических явлений во всех этих соединениях обусловлено существованием в них незаполненной  $3d$ - оболочки входящего в состав магнитоактивного иона, обуславливающей наличие локализованных магнитных моментов в твёрдом теле, и основной особенностью является сильное (связанное с  $3d$ - оболочкой) взаимодействие полностью или частично локализованных электронов между собой или с коллективизированными электронами внешних оболочек [233]. Надо полагать, что свойства, определённые наличием сильных корреляций в электронной системе, должны проявляться и в соединениях  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  в зависимости от концентрации

формирующего твёрдый раствор  $3d$ - иона, что предоставляет ещё одну возможность для целенаправленного формирования зонных характеристик и магнитных свойств полупроводника.

Таким образом, при перспективности практического использования РМП на основе  $A^{II}B^{VI}$  с  $3d$ - ( $4f$ -) ионами, видится необходимым детально изучить тонкие особенности их кристаллической структуры в зависимости от матрицы легирования, сорта и концентраций допируемых ионов, типа кристаллической структуры исходного соединения, а также дополнительно прояснить роль сорта катиона (компонент  $A$  исходного соединения, первый компонент) и аниона (компонент  $B$  соединения, второй компонент) в формировании структурных свойств описываемых объектов во взаимосвязи с изменениями в зонной структуре и магнитными свойствами. При высокой практической значимости тонких плёнок соединений указанного класса [199], мы считаем необходимым проведение подробных исследований особенностей кристаллической структуры на объёмных поли- и монокристаллах соединений РМП двойных полупроводников  $AB$  и их твёрдых растворов. Более высокое качество структуры массивных монокристаллов, отсутствие «размерных эффектов» (по сравнению с плёнками), в результате проведения исследований должно позволить прояснить особенности формирования твёрдого раствора РМП и, в дальнейшем, углубить понимание кристаллизационных процессов, происходящих при синтезе тонких плёнок.

Основными методами нашего исследования будут дифракция нейтронов и рентгеноструктурный анализ. Нейтронографические исследования будут проводиться на нейтронном дифрактометре, приспособленном для исследований монокристаллов (ГЭК-7б на реакторе ИВВ-2М, г.Заречный). Основным подходом для достижения цели работы будет анализ дифракционных картин от монокристаллов и поликристаллических образцов твёрдых растворов  $A^{II}B^{VI}:M$  ( $M$  = магнитоактивный  $3d$ - ион) на предмет наличия нанонеоднородностей и формирования сверх-, субструктур в кристаллической решётке. Дифракционные методы исследования соединений с точки зрения указанного подхода позволяют выявлять нанонеоднородности кристаллической структуры, оценивать их максимальную протяжённость в различных кристаллографических направлениях, обнаруживать сформированные сверхструктуры  $[^{223}]$ - $[^{227}]$  и  $[^{234}]$ - $[^{235}]$ . Следует особо подчеркнуть уникальность информации, получаемой с помощью нейтрон-дифракционных исследований на образцах монокристаллах: во-первых, дифракционные картины от монокристалла, снятые в установленном (отъюстированном) и известном сечении обратной решётки, дают возможность более уверенно идентифицировать особенности кристаллической структуры  $[^{234}]$ - $[^{235}]$  по сравнению с данными порошковых дифрактограмм; во-вторых, важной особенностью

нейтрон-дифракционного эксперимента является большая глубина сканирования, что позволяет получать данные именно от объёма материала, сводя к минимуму поверхностные эффекты. Кроме того, на нейтронном дифрактометре Д7б используется программа сканирования по траекториям обратного пространства, позволяющая осуществлять съёмку не только от одной плоскости ( $\omega$ - $2\theta$  метод) или одного рефлекса ( $\omega$ - метод), но и разных плоскостей, которым соответствуют узлы обратной решётки, лежащие на линии, выбранной пользователем в обратном пространстве. Всё это характеризует достоинства нашей нейтронографической методики, наиболее подходящей для проведения исследований тонких особенностей кристаллической структуры полупроводников. Полученная в результате дифракционных экспериментов информация, совместно с данными исследований магнитных свойств и зонных характеристик соединений, позволит анализировать механизмы целенаправленного формирования магнитных свойств в полупроводниках.

### 3 Перспективные электродные материалы для химических источников тока

Промышленное применение химических источников тока – это один из наиболее эффективных и технологически проработанных способов экономии природного органического сырья и снижения техногенного давления на биосферу. В связи с этим задача создания новых и улучшения характеристик известных электродных материалов для химических источников тока более чем актуальна. Достаточно долго время основное внимание было обращено на  $\text{LiCoO}_2$  (катодный материал) и  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (анодный материал). Эти сложные оксиды интенсивно изучались и нашли свое применение в реальных электрохимических устройствах. Около 90% выпускаемых в настоящее время литий-ионных аккумуляторов используют в качестве катода кобальтит лития. Поскольку основным фактором, определяющим ёмкость, мощность и цену литий-ионных аккумуляторов, является материал катода, его усовершенствованию посвящено максимальное количество работ. Однако  $\text{LiCoO}_2$  обладает рядом существенных недостатков: высокая цена сырья, экзотермическая реакция дегидрированного оксида кобальта с электролитом, токсичность [236]; фазовые переходы при повышении напряжения или температуры, приводящие к необратимому снижению ёмкости [237] и т.д. Это обуславливает проведение работ, направленных на устранение или минимизацию части недостатков кобальтита.

В настоящее время в качестве достойной альтернативы кобальтиту лития как катодному материалу рассматриваются фосфаты лития-железа и лития-марганца ( $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{LiMnPO}_4$ ) [238, 239]. Они обладают высокой структурной устойчивостью, нетоксичны, могут производиться из дешевого сырья. Эти литий - содержащие соединения обладают устойчивой кристаллической структурой оливина, хорошей ионной проводимостью и большой емкостью по щелочному элементу. Совокупность указанных и еще ряда других свойств позволяет рассматривать эти соединения как уникальные электродные материалы для литиевых источников тока. Литиофиллит ( $\text{LiMnPO}_4$ ) выбран в качестве объекта исследования в первую очередь потому, что он характеризуется высоким потенциалом по отношению к металлическому литию – 4.1 V [240]. Именно это обстоятельство привлекает к литиофиллиту пристальное внимание исследователей. Так в Интернете [241] на данный момент времени содержится примерно 12200 ссылок на работы, связанные с синтезом, возможным применением и исследованием различных свойств  $\text{LiMnPO}_4$ . Большинство исследователей считают, что для того, чтобы этот материал мог быть практически использован в химических источниках тока, необходима информация о том, как изменяются функциональные и физико-химические свойства объекта в зависимости от легирования, структурного состояния, дефектности и других параметров.

В рамках данного обзора мы кратко рассмотрим влияние легирования и структурного состояния, обусловленного распределением катионов по неэквивалентным кристаллографическим позициям, на свойства  $\text{LiMnPO}_4$ . По поводу легирования только один впечатляющий пример.  $\text{LiMnPO}_4$ , как материал для электрода, обладает очень высоким теоретическим значением ёмкости в 171 мАч/г. Но на практике до сих пор удалось приблизиться лишь к показателю в 120 мАч/г. Согласно информации из Нанометра [242] в апреле 2011 г. состоялась 28-я конференция Международной Батарейной Ассоциации (International Battery Association), которая проходила в г. Кейптаун (Южноафриканская Республика), и собрала около 50 участников из США, ЮАР, Европы, Японии и Китая. Очень положительное впечатление на участников произвела работа, представленная Р. Ахманн (Центр солнечной и водородной энергетики, Ульм, Германия), в которой литий-марганцевый фосфат  $\text{LiMnPO}_4$  допировали магнием, при этом удельная емкость  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{PO}_4$  повышается до 189 мАч/г, присутствие магния активирует окисление марганца до степени окисления +4 при экстракции лития. Также установлено, что допирование магнием  $\text{LiFePO}_4$  не оказывает никакого влияния на его электрохимические характеристики. Заметим, что из сообщения не ясно, изменяется ли емкость по щелочному элементу при циклировании (разряд – зарядка), а также структурная устойчивость в процессах электрохимической интеркаляции-деинтеркаляции, как это наблюдается во многих случаях при гетеровалентном замещении [243].

Отметим, что при гетеровалентном легировании, как правило, пытаются заместить ион переходного металла (марганца в нашем случае), локализованного в  $(4c_1)$ - позициях орторомбической пространственной группы  $Pnma$ . Такое легирование позволяет увеличить количество носителей заряда в системе и тем самым повысить электронную проводимость электрода. Однако опыт показывает [243], что во многих случаях попытки преодолеть недостатки, присущие электродному материалу, путем гетеровалентного легирования порождают новые проблемы. Мы планируем изучить влияние на свойства  $\text{LiFePO}_4$  несколько иного типа легирования, а именно частичного замещения фосфора, локализованного в  $(4c_2)$ - позициях, ванадием. Ванадий, так же как и фосфор, может быть пентавалентным. Таким образом, легирование в данном случае, скорее всего, приведет к локальным искажениям кристаллической структуры, обусловленных различием в ионных радиусах, что неизбежно скажется на диффузионной подвижности ионов лития.

Фактором, в значительной степени, определяющим свойства многих оксидных материалов, является распределение катионов по структурным позициям [244]. Так, например, в идеальной структуре титан-литиевой шпинели  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  тетраэдрические позиции полностью заняты атомами лития, а октаэдрические позиции заняты как атомами титана

(степень заполнения 5/6), так и атомами лития (степень заполнения 1/6), распределенными статистически [245]. Причем, известно, что в ходе электрохимического процесса происходит заполнение октаэдрических позиций (16с) с одновременным освобождением тетра-позиций (8а) [246]. Отклонение распределения катионов в исходной шпинели от идеального не может не влиять на электрохимический процесс, хотя бы потому, что изменяется число доступных позиций. Этот факт обуславливает актуальность информации о возможности и степени структурного разупорядочения и о зависимости структурного порядка от способа получения, состава, дополнительной обработки шпинели, а также от температуры. Для радикального изменения катионного распределения при неизменном химическом составе титан-литиевой и марганец-литиевых шпинелей (катодные и анодные материалы) нами впервые было применено облучение быстрыми нейтронами [247, 248, 249]. Экстремальные условия, реализующиеся в области развития каскадов атом-атомных столкновений, вызванных первично выбитым быстрым нейтроном атомом – локализация в микроскопических объемах кристалла значительной по атомным масштабам энергии, короткое время существования возбужденной микрообласти ( $10^{-11}$  -  $10^{-10}$  сек.), приводят к тому, что в результате облучения могут реализоваться термодинамически неравновесные структурные состояния, которые, как правило, трудно (или невозможно) получить другими методами. Действительно, наши предшествующие исследования показали, что облучение приводит к существенному изменению распределения катионов по кристаллографически неэквивалентным позициям, вызывая тем самым радикальное изменение ряда физических свойств [247] – [249]. Аналогов подобных исследований с использованием нейтронного облучения, как метода воздействия, в мировой практике, по-видимому, нет.

Подобной обработке будет подвергнут также и марганец-литиевый фосфат. В отличие от шпинельной фазы, в структуре  $\text{LiMnPO}_4$  есть только одна позиция лития. Разупорядочение в этом случае может заключаться в частичной инверсии ионов щелочного и переходного металлов. Есть сведения, указывающие на то, что в  $\text{LiMnPO}_4$  инверсия возможна [250]. Цель этой части исследований – попытаться в широких пределах изменить распределение катионов путем облучения и проследить за соответствующими изменениями физических и химических свойств исследуемых объектов.

Следующая причина, побуждающая исследовать именно  $\text{LiMnPO}_4$  - это его магнитные свойства: антиферромагнетизм, возможный слабый ферромагнетизм [251], [252] и магнитоэлектрический эффект [253]. В настоящее время эти эффекты исследуются, но имеющаяся информация неполна и противоречива. Остановимся лишь на одном аспекте. Температура Нееля ( $T_N$ )  $\text{LiMnPO}_4$ , определенная из температурной зависимости интенсивности магнитного рефлекса (010) на нейтронограмме составляет  $\sim 35$  К [253], в то

время как максимум магнитной восприимчивости, по которому также принято оценивать температуру антиферромагнитного упорядочения, фиксируется при  $\sim 42$  К [251, 252]. Несовпадение  $T_N$ , определенных двумя указанными методами, обнаруживается и при анализе других литературных данных. Обычно такое несоответствие приписывают «неидентичности» образцов, исследуемых различными авторами. В этой связи мы провели предварительные нейтрон-дифракционные и магнитные измерения на одном и том же образце  $\text{LiMnPO}_4$  и установили, что действительно наблюдается разница в  $\sim 7$  К при определении  $T_N$  различными методами. Поэтому есть все основания полагать, что это не разброс экспериментальных данных, а особенность магнитного состояния  $\text{LiMnPO}_4$ .

Для объяснения обнаруженного эффекта полезно проанализировать детали кристаллического строения  $\text{LiMnPO}_4$ . Литий – марганцевый фосфат  $\text{LiMnPO}_4$  имеет структуру оливина, которая относится к орторомбической пространственной группе  $Pnma$ . Характерной особенностью строения данного соединения является наличие зигзагообразных слоев, образованных ионами марганца, находящимися в октаэдрическом кислородном окружении ( $\text{MnO}_6$ ) (см. Рис. Б10). Слои расположены перпендикулярно кристаллографическому направлению  $a$  и довольно далеко отстоят друг от друга. Они разделены блоками, состоящими из октаэдрически окруженных ионов лития и тетраэдрически окруженных ионов фосфора. Минимальное расстояние между ионами марганца, принадлежащими соседним слоям составляет  $\sim 6$  Å, в то время как внутри гофрированного слоя существуют межатомные расстояния не превышающие 4 Å. Как межслоевые, так и внутрислоевые обменные взаимодействия между магнитоактивными ионами марганца являются косвенными и сверхобмен осуществляемый через ионы, находящиеся в межслоевом пространстве, сильно зависит от углов связи и расстояний. Очевидно, что значительная структурная анизотропия (см. Рис. Б10) порождает анизотропию обменных взаимодействий, которая может быть причиной наблюдаемых магнитных эффектов. Мы полагаем, что при температурной эволюции магнитного состояния  $\text{LiMnPO}_4$  разыгрывается следующий сценарий. Согласно нашим и [253] нейтрон-дифракционным данным в области низких температур реализуется трехмерное антиферромагнитное упорядочение ионов  $\text{Mn}^{2+}$  с волновым вектором  $(010)$ , контролируемое как межслоевыми, так и внутрислоевыми обменными взаимодействиями. При нагревании до 35 К тепловая энергия ( $kT$ ) становится порядка энергии межслоевого обмена, в результате чего дальний трехмерный магнитный порядок разрушается, но сохраняется магнитный порядок в плоскости  $bc$ , контролируемый более сильным внутрислоевым обменом. Мерой этого обмена является температура, соответствующая максимуму магнитной восприимчивости ( $T = 42$  К). Различие температур отражает анизотропию обменных взаимодействий в  $\text{LiMnPO}_4$ . Об этом же

свидетельствуют и результаты расчетов параметров обменных взаимодействий. Авторы [254] провели расчеты, позволившие определить величины обменных параметров, и показали, что для каждого иона марганца имеются три значимых обменных параметра:  $J_1 = -1.16$  meV,  $J_2 = +0.38$  meV и  $J_3 = -0.50$  meV (см. Рис. Б.10). Таким образом, по нашему мнению специфика кристаллической структуры оливина в  $\text{LiMnPO}_4$  приводит к тому, что переход антиферромагнетик (AF)  $\rightarrow$  парамагнетик (P) происходит по схеме  $(3D)\text{AF} \rightarrow (2D)\text{AF} \rightarrow \text{P}$ . Возможные последствия этого эффекта находятся в стадии обсуждения.

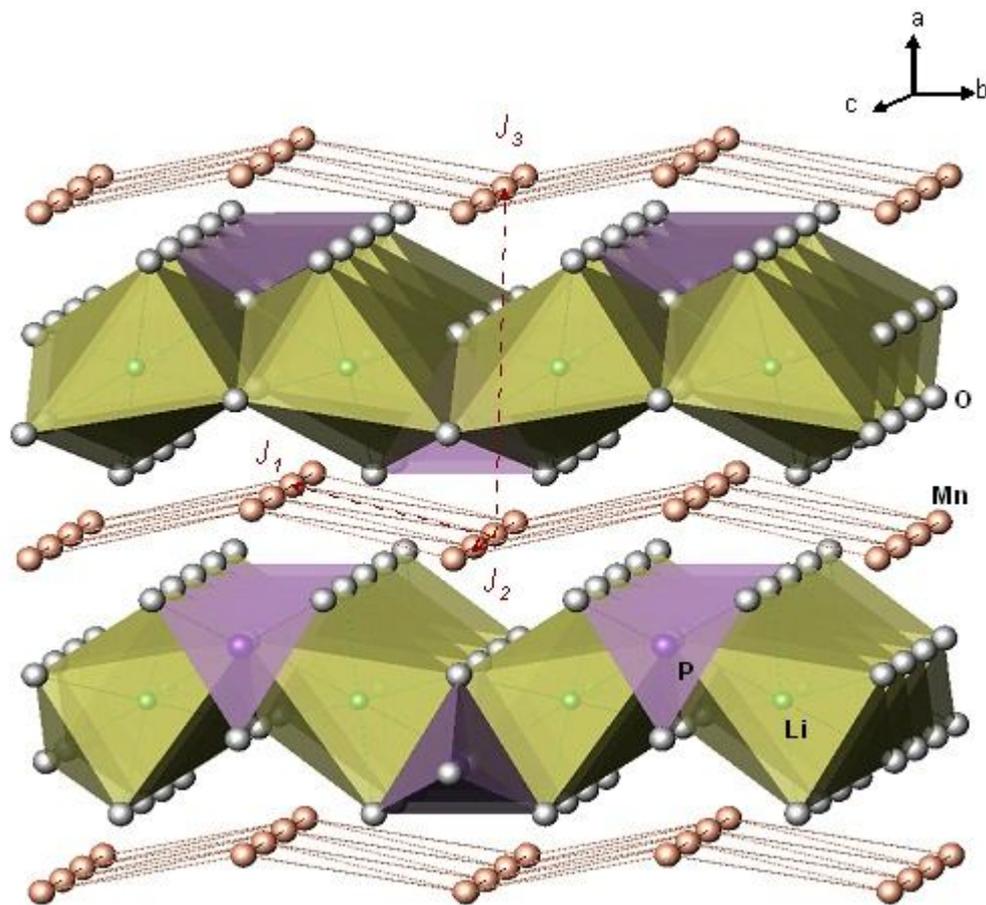


Рисунок Б10. Фрагмент кристаллической структуры  $\text{LiMnPO}_4$ .

Таким образом, проведенные исследования позволят получить новую информацию о влиянии легирования, структурного разупорядочения на структурное и магнитное состояния, физико-химические и служебные свойства перспективных оксидных электродных материалов. Такая информация необходима для разработки конкретных рекомендаций и предложений по совершенствованию синтеза электродных материалов, пригодных для практического использования.

#### 4 Новые сверхпроводящие материалы

Необходимость теоретических и экспериментальных исследований систем с сильными электронными корреляциями очевидна, поскольку, именно, в этом направлении можно ожидать появления новых фундаментальных представлений о физике конденсированного состояния и создания новых функциональных материалов с уникальными свойствами.

В последние три десятка лет был открыт целый ряд «необычных» сверхпроводников (СП), включающих в себя органические сверхпроводники, системы с тяжелыми фермионами, высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) на основе меди или железа, множество различных систем с относительно низкой концентрацией носителей заряда (легированные полупроводники),  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  и т. д. В отличие от «обычных» сверхпроводников, свойства которых (например, величина температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$ ) прекрасно описываются теорией БКШ (или уравнениями Элиашберга в случае сильной связи) с электрон-фононным взаимодействием, приводящим к сверхпроводящему спариванию синглетного типа с  $s$ -волновой симметрией, в необычных СП наблюдается явное несогласие теории с экспериментом. Так, например, для ВТСП на основе меди или железа  $T_c \sim 50\text{-}150$  К, тогда как модель с электрон-фононным взаимодействием (относительно слабым, как и для большинства соединений и сплавов на основе несверхпроводящих элементов) предсказывает величину  $T_c \sim 1$  К или ниже.

Общепринятый сценарий для описания свойств необычных СП состоит в том, что в качестве «клея», спаривающего электроны в сверхпроводящем состоянии, вместо фононов предлагаются другие элементарные возбуждения (бозонного типа) спиновой или зарядовой подсистем, что в большинстве случаев приводит или к экзотической ( $p$ ,  $d$  типа) симметрии сверхпроводящей щели, или триплетному (спин куперовской пары равен единице) типу спаривания. Соответственно, свойства необычных СП оказываются существенно отличными от свойств обычных СП, в частности отклик сверхпроводящей системы на внешнее воздействие – высокое давление, введение примесей или дефектов и т. д. В частности, предполагаемый для ВТСП систем механизм СП – взаимодействие электронов с антиферромагнитными флуктуациями, – приводит к необходимому условию знакопеременности сверхпроводящей щели [255]. В случае медьсодержащих ВТСП типа  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  общепринятой является модель  $d$ -волновой симметрии сверхпроводящей щели, с противоположными знаками щелевой функции на различных участках однолистовой поверхности Ферми. Для железосодержащих ВТСП более предпочтительной является  $s^\pm$ -модель, с противоположными знаками щелевой функции на различных листах поверхности Ферми – электронного и дырочного типа.

Согласно теореме Андерсона [<sup>256</sup>], для обычных СП (спаривание *s*-типа) немагнитные примеси или дефекты кристаллической структуры не приводят к изменению  $T_c$ , если концентрация рассеивателей не слишком велика для того, чтобы приводить к существенной перестройке зонной структуры. Напротив, в системах со знакопеременной щелью, таких как ВТСП соединения, рассеяние на немагнитных центрах (немагнитных примесях или дефектах) приводят к быстрому и полному подавлению сверхпроводимости [<sup>257</sup>], [<sup>258</sup>]. Эта высокая чувствительность к немагнитному беспорядку является общим свойством необычных СП, характерным также и для других экзотических типов спаривания, например, триплетного в случае соединения  $Sr_2RuO_4$  и, вероятно, многих других. Таким образом, изучение влияния немагнитного беспорядка на свойства сверхпроводников позволяет выявить, относится данное соединение к обычным СП с электрон-фононным механизмом сверхпроводимости, или к необычным СП с экзотическим (нефононным) взаимодействием, приводящим к спариванию электронов ниже  $T_c$ .

Два основных способа создания немагнитных рассеивателей, – это легирование изовалентными примесями и облучение высокоэнергетическими частицами, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Легирование имеет существенные ограничения, связанные с невозможностью введения примесей нужной валентности в необходимой концентрации из-за возникающей при этом нестабильности кристаллической решетки, выпадения второй фазы, сложностью выращивания легированных монокристаллов и т. д., так что факт полной деградации СП во многих случаях остается не выясненным. Эти ограничения отсутствуют при радиационном облучении, однако анализ типа и количества радиационных дефектов с помощью обычных дифракционных методов оказывается неэффективным из-за слишком малой (порядка 1%) концентрации дефектов, поэтому в большинстве экспериментальных исследований этот вопрос остается за рамками рассмотрения, а об интенсивности рассеяния на немагнитных центрах судят на основании изменения различных свойств, например, величины остаточного электросопротивления  $\rho_0$ .

Облучение быстрыми нейтронами, в отличие от облучения другими высокоэнергетическими частицами (ионами, электронами), является наилучшим методом создания дефектов атомного масштаба в кристаллических материалах при сохранении стехиометрического состава. Из-за большой проникающей способности нейтронов дефекты распределяются однородно по объему образца, что позволяет использовать макроскопические образцы (в том числе – монокристаллы) и, соответственно, практически любые экспериментальные методики исследования. Существенная особенность метода облучения – это его дозированность и обратимость. Первое позволяет менять концентрацию дефектов в очень широких пределах – от самых малых до предельно больших, достижимых

для материала данного типа. Второе означает возможность постепенного восстановления исходного состояния образца при высокотемпературных отжигах, при которых последовательно рекомбинируют различные типы дефектов. Возможность увеличения беспорядка при последовательных облучениях и его уменьшения при последовательных отжигах с достаточно малым шагом (по параметрам нейтронный флюенс или температура отжига, соответственно), т.е. практически непрерывно, – это главное достоинство метода радиационного облучения.

Метод радиационного разупорядочения был успешно использован ранее для исследования сверхпроводников с сильным электрон-фононным взаимодействием типа А-15 и некоторых других. Для большинства исследованных сверхпроводников  $T_c$  действительно меняется довольно слабо. В соединениях с тонкой электронной структурой вблизи уровня Ферми или многощелевых сверхпроводниках эти изменения могут быть более существенными. Так, например, облучение быстрыми нейтронами приводит к заметному уменьшению  $T_c$  в  $Nb_3Sn$  или  $V_3Si$  (увеличению  $T_c$  в  $Mo_3Si$  или  $Mo_3Ge$ ) из-за уменьшения (увеличения) плотности электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ . Заметное уменьшение  $T_c$  при облучении от  $\sim 39$  К до  $\sim 6$  К наблюдали в  $MgB_2$  [<sup>259</sup>], [<sup>260</sup>], которое обусловлено с эффектами «усреднения» щелей из-за межзонного рассеяния. В приведенных выше примерах  $T_c$  остается конечной величиной, что является прямым следствием электрон-фононной природы сверхпроводимости этих соединений.

Пионерские работы по исследованию влияния нейтронного облучения на свойства «необычных» сверхпроводников, таких как медьсодержащее ВТСП соединение  $YBa_2Cu_3O_7$  [<sup>261</sup>], [<sup>262</sup>] и железосодержащее ВТСП соединение  $La(O-F)FeAs$  [<sup>263</sup>] показали быстрое и полное подавление сверхпроводимости, в полном соответствии с нефононным сценарием для этих систем. Кроме того, факт подавления сверхпроводимости был обнаружен в системах с тяжелыми фермионами  $PrOs_4Sb_{12}$  [<sup>264</sup>] и  $LaRu_4Sb_{12}$  [<sup>265</sup>], а также железосодержащем соединении  $Lu_2Fe_3Si_5$  [<sup>266</sup>].

Изучение отклика сверхпроводящей системы на радиационное разупорядочение – это первый этап планируемых исследований необычных сверхпроводников. В том случае, когда сверхпроводимость сохраняется, можно с большой долей уверенности утверждать, что система относится к сверхпроводникам с электрон-фононным взаимодействием. Полное подавление сверхпроводимости свидетельствует о возможном нефононном механизме СП. Наиболее перспективными для исследований представляются слоистые сверхпроводники нового поколения – пниктиды и халькогениды переходных металлов на основе железа  $(Me)Fe(Ni,Co)AsF_xO_{1-x}$  ( $Me=La,Ce,Nd,Pr,Sm,Tb$ ),  $(Me)Fe_1As_1$  ( $Me=Li,Na,Tm$ ),  $(Me)Fe_2As_2$  ( $Me=Ba,K,Ca,Eu$ ) и  $FeSe(Te)$ , недавно открытые сверхпроводники  $(Me)_xFe_{2-\delta}Se_2$  ( $T_c \sim 30$  К,

Me=K,Rb,Cs,Tl), и медьсодержащие ВТСП-соединения  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$ . Интерес к изучению систем с относительно низкой концентрацией носителей заряда  $Cu_xTiSe_2$  ( $T_c \sim 5$  К) и алмаза, легированном бором ( $T_c \sim 10$  К), связан с тем, что низкая плотность электронных состояний на уровне Ферми предполагает малую величину константы электрон-фононной связи и, следовательно, отсутствие сверхпроводимости. Кроме того, необходимо изучение сверхпроводящих соединений на основе (несверхпроводящих) ФМ или почти ФМ металлов, особенно Fe-Pd-Pt групп, в частности,  $Sc_5Ir_4Si_{10}$  ( $T_c = 8.3$  К) или  $LaPt_4Ge_{12}$  ( $T_c = 8.5$  К).

Изучение эффектов нейтронного облучения не сводится, конечно, только к установлению факта полной деградации СП. Основная задача состоит в том, чтобы сравнить экспериментально наблюдаемые изменения свойств нормального и сверхпроводящего состояний с предсказаниями существующих теоретических моделей и получить определенные доводы в пользу той или иной модели. Для сравнения с теорией можно использовать универсальное уравнение Абрикосова-Горькова (АГ), описывающее подавление СП немагнитными центрами рассеяния в случае  $d$ - и  $s^\pm$ -спаривания [<sup>267</sup>], [<sup>268</sup>], [<sup>269</sup>]:

$$\ln(1/t) = \psi(g/t + 1/2) - \psi(1/2),$$

где  $g = \hbar/(2\pi k_B T_{c0} \tau) = t \xi_0/l$ ,  $\psi$  - дигамма функция,  $t = T_c/T_{c0}$ ,  $T_{c0}$  и  $T_c$  – температуры СП перехода исходной и разупорядоченной систем, соответственно,  $\tau$  - время электронной релаксации,  $\xi_0 = (\hbar v_F)/(2\pi k_B T_c)$  – длина когерентности,  $l$  длина свободного пробега. Уравнение АГ описывает уменьшение  $T_c$  как функция  $\tau$  или  $g$ ; СП подавляется при  $g > g_c = 0.28$ .

Однако задача измерения или вычисления  $\tau$  оказывается не слишком простой. В случае однозонного металла нужно разделить вклады в  $\tau$  от магнитного и немагнитного рассеяния, так как только последний фигурирует в уравнении (1) и является распаривающим. Далее, все ВТСП на основе железа и недодопированные ВТСП на основе меди являются многозонными металлами с носителями электронного и дырочного типа, которые нужно выделить по отдельности. И, наконец, необходимо разделить вклады от внутризонного рассеяния для ВТСП на основе меди и межзонного рассеяния для ВТСП на основе железа. Такая задача не может быть решена на основе измерений стандартного набора гальваномагнитных свойств (температурные и полевые зависимости электросопротивления, холловского коэффициента и магнетосопротивления), необходимы измерения набора других свойств нормального состояния (например, электронной теплоемкости, неупругого магнитного рассеяния нейтронов и др.), а также свойств СП состояния – первого и второго критических полей  $H_{c1}$  и  $H_{c2}$ , определяющие основные сверхпроводящие параметры – глубину проникновения  $\lambda$  и  $\xi_0$ , соответственно. Отметим, что грубое использование однозонной модели для вычисления  $\tau$  или  $g$  в случае ВТСП систем на основе меди и железа

дает значительно более медленную (в 3-5 раз) скорость уменьшения  $T_c$  по сравнению с АГ моделью.

Следующая задача связана с выяснением того, как нейтронное облучение влияет непосредственно на те элементарные возбуждения, которые приводят к сверхпроводящему спариванию. Если фононный спектр относительно малочувствителен к беспорядку любого типа, то изменения спектров элементарных возбуждений спиновой или зарядовой подсистем заранее неизвестны. Общим моментом фазовых диаграмм необычных СП является то, что сверхпроводимость в них возникает при легировании материала в основном состоянии и исчезает при достаточно высокой концентрации носителей заряда, так что зависимость  $T_c$  от концентрации носителей заряда имеет куполообразную форму. Основное состояние этих систем различается: для пниктидов – состояние с волной спиновой плотности,  $Cu_xTiSe_2$  – состояние с волной зарядовой плотности, алмаза – диэлектрик с энергетической щелью порядка 5.5 эВ, для ВТСП-систем типа  $YBa_2Cu_3O_7$  или  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  – антиферромагнитный моттовский диэлектрик. Однако именно близость этих систем к упорядоченным магнитным или электронным фазам является основанием для того, чтобы предполагать «экзотическую» сверхпроводимость того или иного типа с нефононным механизмом спаривания. Экспериментальное определение каких-либо интегральных параметров таких спектров – чрезвычайно сложная задача даже для исходных (необлученных) соединений. По-видимому, единственный такой параметр – это линейный вклад в электросопротивление, наблюдающийся при низких температурах в большинстве необычных сверхпроводников: в органических сверхпроводниках, системах с тяжелыми фермионами, ВТСП на основе меди или железа,  $Sr_2RuO_4$ , причем прослеживается четкая корреляция между его величиной и  $T_c$  для значительного количества различных соединений [268]. Появление этого линейного члена объясняется существованием 2-мерных АФ спиновых флуктуаций в теории почти АФ металлов [270], [271], [272]. Изучение корреляций между параметрами сверхпроводящей и магнитной подсистем при облучении быстрыми нейтронами позволит получить новую информацию о свойствах экзотических сверхпроводников.

## **Заключение**

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

## Список использованных источников (к Приложению Б)

---

- <sup>1</sup> M.Rogante et al. High resolution diffraction for residual stress determination in the wheel of the axial compressor of a heavy-duty gas turbine// 3<sup>rd</sup> European Conference on Neutron Scattering. Montpellier, 2003, September 3-6, France. Abstract book and Conference Program, C14, p137.
- <sup>2</sup> E.Retfalvi, et.al. The microstructural evolution of reactor steel under neutron irradiation at high temperature and pressure// Ibid. C15, p138.
- <sup>3</sup> A.Ulbricht, J.Boehment. Small angle neutron scattering analysis of the radiation susceptibility of reactor pressure vessel steels// Ibid. C16, p.138.
- <sup>4</sup> V.Lebedev et al. SANS study of nanostructure of welded joint// Ibid. C21, p.140.
- <sup>5</sup> B. Yia, G. Brokmeier, J. Bohlenb, D. Letzigb and K. U. Kainerb. Neutron diffraction study of the texture development during extrusion of Mg-AZ31// Ibid. C26, p.141.
- <sup>6</sup> R.Coppola, et al. SANS and TEM study of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles distributions in oxide dispersion strengthened eurofer martensitic steel for fusion reactors// Ibid. C43, p.147.
- <sup>7</sup> M.Grosse et al. Influence parameters of martensitic transformation during low cycle fatigue for steel AISI 321// Ibid. C11. p.136.
- <sup>8</sup> KlausYvon. Materials for Hydrogen Storage: the Role of Neutron Diffraction// 4<sup>th</sup> European Conference on Neutron Scattering, 25-29 June 2007, Lund, Sweden, p.36
- <sup>9</sup> Erdong Wu, Jun Zhang et others. Neutron Diffraction Study of Strain and Stress Induced by Thermo-mechanical Fatigue in Single Crystal Superalloy// Ibid, p.52
- <sup>10</sup> Thomas Bruckel. Emmanuel Kentzinger, Stefan Mattauch, Amitesh Paul, Ulrich Rucker, Jorg Voigt. Magnetism in Nanostructures: The Basics of Spintronics// Ibid, p.83
- <sup>11</sup> U.Welzel, S.Freour, A.Kumar, E.Mittenmeijer. Diffraction stress analysis of grain interaction in polycrystalline materials// Z.Kristallogr. Suppl., 2006,v.23, p.43
- <sup>12</sup> A.Kumar, U.Welzel, E.Mettenmeijer. Diffraction stress analysis of strongly fibre-textured gold layers// Z.Kristallogr. Suppl., (2006),v.23, p.55
- <sup>13</sup> Z.Kaszur. Test of applicability of some powder diffraction tools to nanocrystals// Z.Kristallogr. Suppl., (2006),v.23, p.147
- <sup>14</sup> S.Stelmakh, E.Grzanka, Y.Zhao, W.Palosz, B.Palosz. Neutron diffraction studies of atomic vibrations of bulk and surface atoms of nanocrystalline SiC// Z.Kristallogr. Suppl., (2006),v.23, p.331
- <sup>15</sup> M.Casas-Cabanas, J.Rodriguez-Carvajal, M.R.Palacin. FAULTS, a new program for refinement of powder diffraction patterns from layered structures// Z.Kristallogr. Suppl., (2006),v.23, p.243
- <sup>16</sup> M.Casas-Cabanas, J.Rodriguez-Carvajal, M.R.Palacin. FAULTS, a new program for refinement of powder diffraction patterns from layered structures// Z.Kristallogr. Suppl., (2006),v.23, p.243
- <sup>17</sup> J.Saroun, J.Kocik, E.Garcia-Matres, O.Muransky, P.Strunz. Characterization of radiation-induced precipitates in reactor pressure vessel steels// Z.Kristallogr. Suppl., (2006),v.23, p.393

- 
- <sup>18</sup> Bogdan Palosz. Nanocrystals: Breaking limitations of data analysis// 12th European Powder Diffraction Conference, 27–30 August 2010, Darmstadt, Germany. Abstracts, p. 3
- <sup>19</sup> Reinhard B. Neder. Characterization of Nanoparticles via Pair Distribution Function// 12th European Powder Diffraction Conference, 27–30 August 2010, Darmstadt, Germany. Abstracts, p. 24
- <sup>20</sup> Michela Brunelli, Mattia Allietta, Marco Scavini, Mauro Coduri, Claudio Ferrero. Nanoscale inhomogeneities in  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$  probed by PDF analysis and anomalous scattering// 12th European Powder Diffraction Conference, 27–30 August 2010, Darmstadt, Germany. Abstracts, p. 25
- <sup>21</sup> Kenneth R. Beyerlein, Mo Li, Robert L. Snyder, Paolo Scardi. Is the Debye-Waller Temperature Factor Applicable to Nanoparticles? //12th European Powder Diffraction Conference, 27–30 August 2010, Darmstadt, Germany. Abstracts, p. 28
- <sup>22</sup> В.Л.Аксенов. Нейтроны в нанодиагностике и физике наноматериалов// XX Собрание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния РНИКС2008. Тезисы докладов, ПИЯФ РАН (2008), с.21
- <sup>23</sup> В.В.Несвижевский. Взаимодействие медленных нейтронов с наночастицами на поверхностях и в порошках// XXI Собрание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния. РНИКС 2010. НИЦ “Курчатовский Институт”. Тезисы докладов, с. 7
- <sup>24</sup> А.Н.Озерин. Наноструктуры в полимерах// XXI Собрание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния. РНИКС 2010. НИЦ “Курчатовский Институт”. Тезисы докладов, с.18
- <sup>25</sup> М.В.Авдеев. Малоугловое рассеяние нейтронов в магнитных жидкостях: медико-биологические приложения// XXI Собрание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния. РНИКС 2010. НИЦ “Курчатовский Институт”. Тезисы докладов, с. 13
- <sup>26</sup> D.Toperverg, H.Zabel. Neutron scattering from functional magnetic nano-patterns// XX Собрание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния РНИКС2008. Программа и Тезисы докладов, с. 46
- <sup>27</sup> А.П.Чумаков, С.В.Григорьев, А.В.Сыромятников, Н.А.Григорьева, К.С.Напольский, А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, Ю.Д.Третьяков, Х.Эккерлебе. Исследование наноструктурированных объектов методом малоугловой нейтронной дифракции// XX Собрание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния РНИКС2008. Программа и Тезисы докладов, с. 167
- <sup>28</sup> Р.Н.Мазитов, Р.Р.Мазитов, Ю.А.Лебедев, Е.Л.Ядровский, В.А.Семенов. Коллективные когерентные возбуждения атомов в наноструктурной меди// XX Собрание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния РНИКС2008. Программа и Тезисы докладов, с. 51
- <sup>29</sup> H.Zabel, K.Theis-Brohl, B.Toperverg. Polarized neutron reflectivity and scattering of magnetic nanostructures and spintronic materials// Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials, edited by H.Kronmuller & S.Parkin, NY, Wiley, 2007, p.1237-1288

- 
- <sup>30</sup> G.Liu and X.Chen. Spectroscopic properties of lanthanids in nanomaterials// Handbook on Phys. And Chem. Of Rare Earths, 2007, v.37, pp. 99-169
- <sup>31</sup> Конобеевский С.Т. Действие облучения на материалы.- М.:Атомиздат, 1967.- 403 с.
- <sup>32</sup> Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах.- М.: Мир, 1971.- 368 с.
- <sup>33</sup> Леман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов.- М.: Атомиздат, 1979.- 296 с.
- <sup>34</sup> Пасечник М.В., Кашуба И.Е., Федоров М.Б., Яковенко Т.И. Ядра и радиационная стойкость материалов.- Киев: Наук. Думка, 1979, 240 с.
- <sup>35</sup> Келли Б. Радиационное повреждение твердых тел.- М.: Атомиздат, 1970.- 233 с.
- <sup>36</sup> Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М., Ожигов Л.С. и др. Некоторые проблемы физики радиационных повреждений Киев: Наук. Думка, 1979, 240 с.
- <sup>37</sup> Агранович В.М., Кирсанов В.В. Проблемы радиационных повреждений в кристаллах // Успехи физических наук.- 1976.-118, вып.1.- с.3-51.
- <sup>38</sup> Singh B.N., Trinkaus H. and Golubov S.I. RADIATION damage theory. In: Buschow K.H.J., Cahn R.W., Flemings M.C., Ilshner B., Kramer E.J. & Mahajan S., Eds.; Encyclopedia of Materials: Science and Technology; Pergamon: Oxford, 2001; vol. 8: Radiation Damage in Crystalline Solids, pp. 7957-7972.
- <sup>39</sup> Wigner E.P. Theoretical physics in the metallurgical laboratory of Chicago// J. Appl. Phys., 1946, 17, 857-863.
- <sup>40</sup> Seitz F. Radiation effects in solids// Physics Today, 1952, 5 (6), 6-9.
- <sup>41</sup> Konobeevsky S.T., Pravdyuk N.F. and Kitaitsev V.I. EFFECT of irradiation on structure and properties of fissionable materials// Proceedings of International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nation: New York, 1955; vol. 7: pp. 433-440.
- <sup>42</sup> Joseph J.W., Jr. STRESS relaxation in stainless steel during irradiation// USAEC Report DP-369, 1955; E.I. Dupont de Nemours and Co.
- <sup>43</sup> Cawthorne C. and Fulton E.J. VOIDS in irradiated stainless steels// Nature, 1967, 216, 575-576.
- <sup>44</sup> Neklyudov I.M., Voyevodin V.N. Features of structure-phase transformations and segregation processes under irradiation of austenitic and ferritic-martensitic steels // JNM. - 1994. - V.212-215. - P.39- 44.
- <sup>45</sup> V.V.Sagaradze, S.S.Lapin. Approaches to the Suppression of Irradiation-Induced Swelling of Stainless Steels// Phys. Met. Metallogr.,1997, v. 83, p. 417-427
- <sup>46</sup> Орлов А.Н., Паршин А.М., Трушин Ю.В. Физические аспекты ослабления радиационного набухания конструкционных материалов // ЖТФ, 1983б т. 53, с. 2367-2372
- <sup>47</sup> A.A.Turkin, A.S.Bakai. Recombination mechanism of point defect loss to coherent precipitates in alloys under irradiation J. Nucl. Matter 270, 1999, p.349-356

- 
- <sup>48</sup> D.S.Gelles, L.E.Thomas, D.L.Sponseller. The effect of particle misfit on void formation under electron and neutron irradiation in gamma-prime strengthened superalloys// J. Nucl. Matter. 108&109, 1982, p.527-536
- <sup>49</sup> Yu.Taran, J.Schreiber, M.Vrana, P.Lukas, P. Strunz, P.Mikula. Microstrain analysis of low cycle fatigue austenite stainless steel samples by neutron diffraction// XVIII European Crystallographic Meeting. Praha, Czech Republic, August 15-20, 1998, A5-P9, p.208.
- <sup>50</sup> В.В.Сагарадзе, В.А.Шабашов, А.В.Литвинов, В.М.Колосков, В.Д.Пархоменко. Радиационно-индуцированное растворение частиц интерметаллидов Ni<sub>3</sub>Me (Ti, Al, Zr) в каскадах смещения в процессе облучения Fe-Ni-Me сплавов нейтронами при 340 К// ФММ, 2010, Т. 109, № 5, с. 520-528
- <sup>51</sup> S.E. Danilov, V.L. Arbuzov, V.A. Kazantsev. Radiation-Induced Separation of Solid Solution in Fe-Ni Invar Journal of Nuclear Materials 2011. In print.
- <sup>52</sup> D.A. Perminov, A.P. Druzhkov, V.L. Arbuzov. Role of intermetallic nanoparticles in radiation damage of austenitic Fe-Ni-based alloys studied by positron annihilation. Journal of Nuclear Materials 2011. In print.
- <sup>53</sup> Данилов С.Е., Арбузов В.Л. Структурно-фазовые превращения при термическом старении и облучении электронами в сплаве Fe-35Ni-3Ti //Известия высших учебных заведений. «Физика», 2011, т.54, вып1/2,с.214.
- <sup>54</sup> Сагарадзе В.В., Гощицкий Б.Н., Волкова Е.Г., Воронин В.И., Бергер И.Ф., Уваров А.И. Изменение структуры и микронапряжений в аустенитной стали 40Х4Г18Ф2 при карбидном старении// ФММ, 2011, т. 111, №1, с. 82-92.
- <sup>55</sup> В. В. Сумин, В. Г. Симкин, С. Г. Шеверев, М.В. Леонтьева-Смирнова, В.М.Чернов. Температурная зависимость параметра кристаллической решетки и фактора Дебая – Валлера стали ЭК-181// ФММ, 2009, т.108 (6), с.1-6.
- <sup>56</sup> В.В.Сумин, С.Г.Шеверев, П.А.Ведерников, R.Schneider, R.Wimporoy, А.М.Балагуров. Результаты измерения остаточных деформаций в корпусе реактора ВВЭР-1000// ФТТ, 2010, т.52 (5), с. 930-933.
- <sup>57</sup> В. Л. Арбузов, Б. Н. Гощицкий, С. Е. Данилов, Ю. Н. Зуев, А. Е. Карькин, В. В. Сагарадзе. Радиационные дефекты и водород в аустенитной и аустенитно-мартенситной сталях при низкотемпературном нейтронном облучении // ФММ, 2010, т. 109, вып.3, С. 326-335
- <sup>58</sup> В.В.Сумин, Р.Н.Васин, И.В.Папушкин, Р.Вимпори, А.Ведерников, Ю.В.Свириденко, Р.Шнайдер, А.М.Балагуров. Результаты измерения остаточных деформаций в корпусе реактора ВВЭР-1000// Атомная энергия, 2011, т.110 (2). В печати.
- <sup>59</sup> Klimiankou M., Lindau R., Moslang A. TEM characterization of structure and composition of nanosized ODS particles in reduced activation ferritic-martensitic steels // JNM. - 2004. - V.329-333. - P.347-351.
- <sup>60</sup> Miller M.K., Hoelzer D.T., Kenik E.A., Russell K.F. Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA 957 //JNM. - 2004. - V.329-333. - P.338-341.
- <sup>61</sup> Воеводин В.Н., Неклюдов И.М. Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов - Киев: Наукова Думка, 2006 - 378 с.

- 
- <sup>62</sup> Иванов А.Н., Правдюк Н.Ф. Влияние облучения на структуру и свойства конструкционных материалов// Московское совещание, 1960, стр.136.
- <sup>63</sup> Cummings, W. V. X-ray Diffraction Studies of Defect Structures in Irradiated. Metals// *J. Phys. Soc., Japan, 1963*, vol. 18, Suppl. D1, pp. 189-194
- <sup>64</sup> Бутра Ф.П. Рентгенографические эффекты в облученных нейтронами кристаллах// ФММ, 1962, т. 9, с. 300.
- <sup>65</sup> Gray D.L., Cummings W.V. An X-ray diffraction study of irradiated molybdenum. Etude de diffraction par rayons x sur le molybdene irradié Rontgen-untersuchung von bestrahltem molybdan// *Acta metallurgica, 1960*, v. 8, No. 7, p. 446.
- <sup>66</sup> Ибрагимов Ш.Ш., Кармилов А.Г. Исследование свойств облученного нейтронами железа// ФММ, 1963, т.16, с. 40.
- <sup>67</sup> Гринчук П.П., Кирсанов В.В. Динамическое разрушение зон Гинье-Престона в процессе облучения// ФММ, 1974, т.38, № 4, с. 756.
- <sup>68</sup> Батенин И.В. и др., Исследовали влияние нейтронного облучения на механические свойства металлов// Московское совещание, 1960, стр.160.
- <sup>69</sup> Primak W. et al. Radiation Damage in Diamond and Silicon Carbide// *Phys. Rev.*, 1956, v. 103, p. 1184.
- <sup>70</sup> Конобеевский С.Т., Бутра Ф.П. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей в облученных кристаллах алмаза, корунда, кремния и германия// *Атомная энергия, 1958*, т.5, с.572.
- <sup>71</sup> Levi P.W., Kammerer O.E. Radiation-Induced Amorphism in Diamond// *Phys. Rev.*, 1955, v.100, p.1787.
- <sup>72</sup> Arkhipov V.E., Voronin V.I., Karkin A.E., Mirmelstein A.V. Radiation disordering in  $V_3Si$ // *Phys.stat.sol.(a)* 1982., V.70., P.17-22.
- <sup>73</sup> Архипов В.Е., Воронин В.И., Карькин А.Е., Мирмельштейн А.В. Теплоемкость соединения  $Mo_3Si$ : сверхпроводимость и смягчение фононного спектра// ФММ.-1983.-Т.55.-С.79-90.
- <sup>74</sup> Воронин В.И., Структурное состояние соединений А-15, С-15 и фаз Шевреля после облучения быстрыми нейтронами// *Материалы второго научного семинара «Металлофизика сверхпроводников», Киев.-1983.-С.62.*
- <sup>75</sup> Воронин В.И., Структурное состояние соединений А-15, С-15 и фаз Шевреля после облучения быстрыми нейтронами// *Материалы второго научного семинара «Металлофизика сверхпроводников», Киев.-1983.-С.62.*
- <sup>76</sup> Arkhipov V.E., Voronin V.I., Karkin A.E., Mirmelstein A.V., Goshchitskii B.N. The structure, superconducting properties and electrical resistivity of  $V_2Zr$  and  $V_2Hf$  irradiated with fast neutrons// *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1984, v. 86, № 1, K59-K62.
- <sup>77</sup> Воронин В.И., Архипов В.Е., Гощицкий Б.Н., Сокурский Ю.Н., Шишов В.И. Радиационно-стимулированное разупорядочение и аморфизация в соединении  $Mo_3Si$ // ФММ.-1987.-Т.63.-с.748-756.

- 
- <sup>78</sup> Э.З.Валиев, С.Г.Богданов, Воронин В.И., Г.А.Серняев, Ю.С.Стребков, А.З.Меньшиков, Ю.А.Дорофеев, А.Н.Пирогов, А.Е.Теплых, М.В.Чернецов, Кинетика зарождения и роста пузырьков гелия в облученном бериллии// ФММ т.82 в.3 (1996) 153.
- <sup>79</sup> В. Д. Пархоменко, С. Ф. Дубинин, С. Г. Богданов, С. Г. Теплоухов, Э. З. Валиев, Е. Н. Щербаков, Вакансионные кластеры в облученном быстрыми нейтронами никелиде титана// ФММ, 2002, v. 94, No. 5, pp. 42-49.
- <sup>80</sup> Goshchitskii V. N. et al. The formation of clusters in displacement cascades during a low temperature (77 K) neutron irradiation and the effect of clusters on the properties of stainless steels // Abstr. of the 9th Intern. Conf. on Modern Materials & Technologies, World Ceramics Congress & Forum on New Materials, Florence, Italy, June 14-19, 1988. P. 220.
- <sup>81</sup> Дубинин С.Ф. и др., Аморфизация твердых тел быстрыми нейтронами// ФТТ, 9 (1998) 1584.
- <sup>82</sup> Дубинин С.Ф. и др., Влияние факторов реальной структуры твердого тела на аморфизацию никелида титана быстрыми нейтронами// ФММ 88 (2002) 111.
- <sup>83</sup> В.М. Алябьев и др. Нейтронографическое и электронно-микроскопическое исследование процессов распада и радиационно – стимулированного старения Cr-Ni-Ti аустенитных сталей// ФММ 8 (1990) 142.
- <sup>84</sup> В.В.Сагарадзе, В.А.Шабашов, А.В.Литвинов, В.М.Колосков, В.Д.Пархоменко. Радиационно-индуцированное растворение частиц интерметаллидов Ni<sub>3</sub>Me (Ti, Al, Zr) в каскадах смещения в процессе облучения Fe-Ni-Me сплавов нейтронами при 340 К// ФММ, 2010, Т. 109, № 5, с. 520-528.
- <sup>85</sup> В.И.Бобровский. Описание формы линии брэгговских пиков в порошковых нейтронных дифрактометрах с учетом пространственных эффектов// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2010, No 2 с. 5–13.
- <sup>86</sup> В.И.Бобровский, В.И.Воронин, И.Ф.Бергер. Об учете пространственных эффектов при описании разрешения порошковых нейтронных дифрактометров// ФТТ, 2010 том 52, вып. 5, с. 946-949.
- <sup>87</sup> Сагарадзе В.В., Гощицкий Б.Н., Волкова Е.Г., Воронин В.И., Бергер И.Ф., Уваров А.И. Изменение структуры и микронапряжений в аустенитной стали 40X4Г18Ф2 при карбидном старении// ФММ, 2011, т. 111, №1, с. 82-92.
- <sup>88</sup> В.И. Воронин, И.Ф. Бергер, В.В. Сагарадзе, Б.Н. Гощицкий, Влияние предварительной обработки на структурное состояние облученных быстрыми нейтронами интерметаллидов Fe-Ni-Ti// 8 Международный Уральский Семинар «Радиационная физика металлов и сплавов», 23 февраля- 1 марта, Снежинск, Россия, 2009, с. 36.
- <sup>89</sup> В.И. Воронин, И.Ф. Бергер, В.В. Сагарадзе, Б.Н. Гощицкий. Термически и радиационно-индуцированные изменения в модельных и конструкционных сталях// XXI Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (РНИКС-2010)Б М., РАН «Курчатовский институт», 16-19 ноября 2010 г, с.10.
- <sup>90</sup> М.А. Кривоглаз «Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах», Киев, Наукова думка, 1983, 407 стр.

- 
- <sup>91</sup> С. В. Вонсовский. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро-, и ферримагнетиков// М. «Наука», 1971, 1032 с.
- <sup>92</sup> Д. Д. Мишин. Магнитные материалы// М. «Высшая школа», 1991, 384 с.
- <sup>93</sup> D. Givord, H. S. Li and J. M. Moreau. Magnetic properties and crystal structure of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B// Sol. Stat. Comm., 1984, v. 50(60), p. 497- 499.
- <sup>94</sup> J. F. Herbst, J. J. Croat, W. B. Yelon. Structural and magnetic properties of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B// J. Appl. Phys., 1985, v. 57(1), p. 4086 – 4090.
- <sup>95</sup> P. Wolfers, S. Obbade, D. Fruchrt and R. Verhoev. Precise crystal and magnetic structure determinations. Part I: a neutron diffraction study of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B at 20 K// J. All. Comp., 1996, v. 242, p. 74 – 79.
- <sup>96</sup> J. M. D. Coey. New permanent magnet materials// Phys. Scripta., 1987, v. 19, p. 426 – 434.
- <sup>97</sup> K. H. Buschow. New developments in hard magnetic materials// Rep. Prog. Phys., 1991, v. 54, p. 1123 – 1213.
- <sup>98</sup> F. J. Himpsel; J. E. Ortega; G. J. Mankey; R. F. Willis. Magnetic nanostructures// Adv. in Phys., 1998, v. 47(4), p. 511- 597.
- <sup>99</sup> S. D. Bader. *Colloquium*: Opportunities in nanomagnetism// Rev. Mod. Phys., 2006, v. 78, p. 1-14.
- <sup>100</sup> А. В. Андреев. Магнитоупругие и магнитные свойства редкоземельных интерметаллидов// Диссертация на соискание д.ф.м.н., Свердловск, 1989, 250 с.
- <sup>101</sup> Y. F. Ding, J. L. Yang, B. S. Zhang, L. Jin. Et al. Neutron diffraction study on Nd<sub>2</sub>(Fe<sub>0.95</sub>Si<sub>0.05</sub>)<sub>14</sub>B// Mod. Phys. Lett, 1989, v. 3, p. 761-764.
- <sup>102</sup> N. Kudrevatykh, S. Andreev, M. Bartashevich, A. Bogatkin, O. A. Milyaev, I. S. Tereshina T. Palevski and E. A. Tereshina// Books of Abstracts. Moscow International Symposium on Magnetism, June 25-30, 2005, Moscow, p. 577-578.
- <sup>103</sup> W. C. Chang, T. B. Wu and K. S. Liu. A texture study of anisotropic sintered Nd-Fe-B magnets// J. Appl. Phys., 1998, v. 63, p. 3531- 3533.
- <sup>104</sup> W. Fernengel, A. Lehnert, M. Katter, W. Rodewald and B. Wall. Examination of the degree of alignment in sintered Nd-Fe-B magnets by measurements of the remanet polarizations// J. Mag. and Magn. Mater., 1996, v. 157-158, p.19 -20.
- <sup>105</sup> А. Е. Теплыkh, Yu. G. Chukalkin, S. G. Bogdanov, V. A. Kazantsev, Yu. N. Skryabin, N. V. Kudrevatykh, A. G. Popov, V. P. Vyatkin and A. N. Pirogov. Determination of texture degree of NdFeB-magnets by means of neutron diffraction// IV Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism: Nanospintronics (EASTMAG-2010), Yekaterinburg, June 28 – July 2, 2010, Program and abstract, p. 83.
- <sup>106</sup> N. Kudrevatykh, S. Andreev, M. Bartashevich, A. Bogatkin, R. Cholampour, A. Beitollahi, V. K. Marghusian, S. Bogdanov, P. Markin, O. Mikushina, A. Kozlov, A. Pirogov and A. Teplykh. Structural and magnetic properties of rapidly quenched Nd-Fe-Co-Ge-B and Y-Fe-B alloys of 2-

- 
- 14-1 phase composition// Proceedings of 1<sup>st</sup> Iran-Russian seminar, 28-30 May, 2005, p. 125 – 137.
- <sup>107</sup> R. Cholamipour, A. Beitollahi, V. K. Marghussian, T. Ohkuho, K. Hono, S. Andreev, A. Bogatkin, S. S. Duragin, A. Kozlov, N. V. Kudrevatykh and A. N. Pirogov. Effects of Ge addition on the magnetic properties and microstructure of nanocrystalline Nd-Fe-Co-B annealed ribbons// Proceedings of 1<sup>st</sup> Iran-Russian seminar, 28-30 May, 2005, p. 185 – 194.
- <sup>108</sup> E. Burzo. Permanent magnets based on R-Fe-B and R-Fe-C alloys// Rep. Prog.Phys, 1998, v. 61, p. 1099 – 1266.
- <sup>109</sup> X. C. Kou, M. Dahigren, R. Grossinger and G. Wiesinger. Spin-reorientation transition in nano-, micro- and single-crystalline Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B// J. Appl. Phys, 1997, v. 81(8), p. 4428-4430.
- <sup>110</sup> Z. D. Zhabg, X. C. Kou, F. R. De Boer and K. H. J. Buschow. The spin reorientation in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B in the presence of inter-grain exchange coupling// J. All. Comp., 1998, v. 274, p. 274-277.
- <sup>111</sup> N. V. Kudrevatykh, S. V. Andreev, A. N. Bogatkin, S. G. Bogdanov, A. I. Kozlov, P. E. Markin, O. A. Milyaev, A. N. Pirogov, V. G. Pushin and A. E. Teplykh. Structural state and magnetic properties of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-type rapidly quenched alloys// J. Phys.: Conf. Ser., 2008, v. 98, p. 062011 -062019.
- <sup>112</sup> H. Gavrilă, and V. Ionita. Magnetic materials for advanced magnetic recording media// J. of Optoelectronics and Advanced Materials, 2003, v. 5(4), p. 919 – 932.
- <sup>113</sup> E. D. Daniel, C. D. Mee and M. H. Clark. Magnetic recording: The first 100 years// IEEE Press, New York, USA, 1998 p. 370.
- <sup>114</sup> S. D. Bader. Colloquim: Opportunities in nanomagnetism// Rev. Mod. Phys, 2006, v. 78, p.1- 15.
- <sup>115</sup> C. A. Ross. Patterned magnetic recording media// Annu. Rev. Mater. Res., 2001, v. 31, p. 203 – 235.
- <sup>116</sup> A.G. Kuchin, A.S. Ermolenko, V.I. Khrabrov, N.I. Kourov, G.M. Makarova, Ye.V. Belozarov, T.P. Lapina, Yu.A. Kulikov. Mechanisms controlling magnetic properties of pseudobinary compounds TbNi<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub> (M=Cu or Al)// J. Mag. and Magn. Mater., 2002, v. 238, p. 29–37.
- <sup>117</sup> J. J. France and R. J. Radwanski. Magnetic properties of binary rare-earth 3d-transition-metal intermetallic compounds// In book “Magnetic materials”, Ed.K. H. J. Buschow, North-Holland, Amsterdam, 1993, v. 7, p. 307-502.
- <sup>118</sup> A. V. Lukoyanov, A. Hadar, A. Ras et al. Magnetic properties and exchange interactions in TbNi<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub>// J. Appl. Phys., 2011, v. 109, p. 07E152 – 07E154.
- <sup>119</sup> A. Hadar et al. Magnetocaloric effect and neutron diffraction studies of TbNi<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub> (M=Co, Fe) compounds// J. Appl. Phys., 2011, v. 509, p. 3760-3765.
- <sup>120</sup> E. A. Goremychkin, E. Muhle, P. G. Ivanitski, V. T. Krotenko, M. V. Pasechnik, V. V. Slisenko, A. A. Vasilkevich, B. Lippold, O. D. Chistyakov and E. M. Savitski. Crystal Electric Field Splitting in TbNi<sub>5</sub> and ErNi<sub>5</sub> Studied by Inelastic Neutron Scattering// Phys. Status Solidi b, 1984, v. 121, p. 623-631.

- 
- <sup>121</sup> D. Gignoux and J. J. Phyne. Spin excitation in TbNi<sub>5</sub> by inelastic neutron scattering// *J. Mag. and Magn. Mater.*, 1986, v. 54-57, p. 1179-1180.
- <sup>122</sup> R. Galera and A. Rogalev. Hard X-ray magnetic circular dichroism in GdNi<sub>5</sub> and TbNi<sub>5</sub> single crystals// *J. Appl. Phys.*, 1999, v. 482, p. 4889 – 4891.
- <sup>123</sup> C. Carboni and D. Gignoux. Spin-echo NMR of <sup>159</sup>Tb in a single crystal TbNi<sub>5</sub>// *Phys. Rev. B. Cond. Mater.*, 1995, v. 52, p. 9486-9490.
- <sup>124</sup> R. Lemaire and D. Paccard. Structure magnetique du compose intermetallique TbNi<sub>5</sub>// *C. R. Acad. Sci Paris*, 1970, v. 270, p. 1131-1133.
- <sup>125</sup> А. Н. Пирогов, В. В. Келарев, А. С. Ермоленко, В. В. Чуев, С. К. Сидоров и А. М. Артамонов. Исследование магнитных свойств соединений Tb(Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>5</sub>// *ЖЭТФ*, 1989, т. 83, с. 1398 -1408.
- <sup>126</sup> J. A. Blanco et al. Resistivity anomalies in ferromagnetic RNi<sub>5</sub> (R=Tb, Dy, or Er) compounds// *J. Phys. Cond. Mater.*, 1994, v. 6, p. 4335 – 4342.
- <sup>127</sup> V. M. T. S. Barthem, H. S. Amarin et al. Magnetic ordering in the TbNi<sub>5</sub> hexagonal compound// *Mat. Sci. Forum*, 1999, v. 302-303, p. 393 -396.
- <sup>128</sup> V. M. T. S. Barthem, H. S. Amarin, D. Schmitt and D. Gignoux. Magnetic ordering in the TbNi<sub>5</sub> hexagonal compound// *J. Mag. and Magn. Mater.*, 2000, v. 208, p. 97-101.
- <sup>129</sup> Seongsu Lee, A. N. Pirogov, J.-G. Park, I. P. Swainson, Yu. A. Dorofeev, A. E. Teplykh, A. S. Ermolenko, E. G. Gerasimov, and A. A. Podlesnyak. New magnetic structure study of TbNi<sub>5</sub>: evidence of incommensurate structure// *Europhys. Lett.*, 2003, v. 62, p. 350–356.
- <sup>130</sup> S. Lee, A. N. Pirogov, A. A. Podlesnyak, K. Prokes, Ya. A. Dorofeev A. E. Teplykh, L. P. Swainson and J.-G. Park. Unusual magnetic phase transition of TbNi<sub>5</sub>// *Phys. B. Cond. Mat.*, 2006, v. 385-386, p. 349-352.
- <sup>131</sup> S. Lee, A. A. Podlesnyak, K. Prokes, E. V. Sikolenko, S. Ermolenko, E. G. Gerasimov, Yu. A. Dorofeev, A. P. Vokhmyanin, J.-G. Park, A. N. Pirogov. Magnetic phase transitions in TbNi<sub>5</sub> single crystal// *Письма в ЖЭТФ*, 2005, т. 82, с. 36-40.
- <sup>132</sup> M. Kiwi. Exchange bias theory// *J. Mag. and Magn. Mater.*, 2001, v. 234, p. 584–595.
- <sup>133</sup> P.J. Jensen and K.H. Bennemann, in book :*Magnetism and Electronic Correlations in Local-Moment Systems: Rare Earth Elements and Compounds*// Edited by M. Donath, P.A. Dowben, and W. Nolting. World Scientific, Singapore, 1998, p. 113–140.
- <sup>134</sup> Y. Okamoto and H. Osawa. Trends in signal processing technologies for high-density perpendicular magnetic recording systems// *J. Magn. Soc. Jap.*, 2004, v. 28(4), p. 490-500.
- <sup>135</sup> A. N. Pirogov, J.-G. Park, A. S. Ermolenko, A. V. Korolev, A. G. Kuchin, Seongsu Lee, Y. N. Choi, Junghwan Park, Mahipal Ranot, Junghwan Yi, E. G. Gerasimov, Yu. A. Dorofeev, A. P. Vokhmyanin, A. A. Podlesnyak, and I. P. Swainson. Tb<sub>x</sub>Er<sub>1-x</sub>Ni<sub>5</sub> compounds: ideal model system for competing Ising-XY anisotropy energies// *Phys. Rev. B*, 2009, v. 79, p. 174412-174422.

- 
- <sup>136</sup> P. Hansen and B. Lebech. J. Phys. The magnetic structure of Tb-Tm alloys studied by neutron diffraction// F: Metal Phys., 1978, v. 6, p. 2179.
- <sup>137</sup> K. Katsumata, S. M. Shapiro, M. Matsuda, G. Shirane, and J. Tuchendler. Simultaneous ordering of orthogonal spin components in a random magnet with competing anisotropies// Phys. Rev. B, 1992, v. 46, p. 14906-14908.
- <sup>138</sup> M. E. Zhitomirsky. Enhanced magnetocaloric effect in frustrated magnets // Phys. Rev. B, 2003, v. 67, p.104421.
- <sup>139</sup> P. Schiffer, A.P. Ramirez, D.A. Huse, and A.J. Valentino. Investigation of the field induced antiferromagnetic phase transition in the frustrated magnet: gadolinium gallium garnet// Phys. Rev. Lett., 1994, v. 73, p.2500.
- <sup>140</sup> G. Toulouse. Theory of the frustration effect in spin glasses // Comm. Phys., 1977, v.2, p.115.
- <sup>141</sup> K. Binder, A.P. Young. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts and open questions // Rev. Mod. Phys., 1986, v. 58, p. 801.
- <sup>142</sup> J.M. Coey. Noncollinear spin structures // Can. J. Phys., 1987, v. 65, p.1210.
- <sup>143</sup> H.Kawamura. New Critical Behavior.II. XY Antiferromagnet on the Layered-Triangular Lattice// J. Phys. Soc. Jpn., 1989, v. 58, p.584.
- <sup>144</sup> T. E. Mason, B. D. Gaulin , M. F. Collins. Neutron scattering measurements of critical exponents in CsMnBr<sub>3</sub>: A Z<sub>2</sub> antiferromagnet // Phys. Rev. B, 1989 v. 39, p. 586.
- <sup>145</sup> H. Kadowaki, K. Ubukoski, K. Hirakawa, J.L. Martinez and G. Shirane. Experimental Study of New Type Phase Transition in Triangular Lattice Antiferromagnet VC<sub>12</sub> // J. Phys. Soc. Jpn., 1987, v.56, p. 4027.
- <sup>146</sup> R. Ballou. Geometric frustration in Rare Earth antiferromagnetic compounds // J. Alloys Comp., 1998, v. 275–277, p. 510.
- <sup>147</sup> A. P. Ramirez. Strongly geometrically frustrated magnets // Annu. Rev. Mater. Sci., 1994, v. 24, p. 453.
- <sup>148</sup> A. Danniellian. Low-temperature behavior of a face-centered cubic antiferromagnet // Phys. Rev., 1964, v.133, A1344.
- <sup>149</sup> J. Villain. Insulating spin glasses // Z. Phys. B, 1978, v. 33, p.31.
- <sup>150</sup> J. Villain, R. Bidaux, J.P. Carton, R. Conte. Order as an effect of disorder // J. de Physique, 1980, v. 41, p. 1263.
- <sup>151</sup> C.L. Henley. Ordering due to disorder in a frustrated vector antiferromagnet // Phys. Rev. Lett., 1989, v. 62, p. 2056.
- <sup>152</sup> J.N. Reimers. Absence of long-range order in a three-dimensional geometrically frustrated antiferromagnet // Phys. Rev. B, 1992, v. 45, p. 7287.
- <sup>153</sup> D. Gignoux, D. Schmitt. Frustration in rare earth intermetallic compounds // J. Alloys and Compounds, 2001, v.326, p. 143 –150.

- 
- <sup>154</sup> J.A. Blanco, D. Gignoux, D. Schmitt. Specific heat in some gadolinium compounds. II. Theoretical model // *Phys. Rev. B*, 1991, v. 43, p. 13145.
- <sup>155</sup> D. Gignoux, D. Schmitt. Magnetism of Compounds of rare Earths with Nonmagnetic Metals // in: K.H.J. Buschow (Ed.), *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 10, Elsevier, Amsterdam, 1997, p. 239.
- <sup>156</sup> P. Bak, J. von Boehm. Ising model with solitons, phasons, and "the devil's staircase" // *Phys. Rev. B*, 1980, v. 21, p. 5297.
- <sup>157</sup> W. Selke, P.M. Duxbury. The mean field theory of the three-dimensional ANNNI model // *Z. Phys. B*, 1984, v. 57, p. 49.
- <sup>158</sup> Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. Нейтронография магнетиков // Атомиздат, Москва, 1981.
- <sup>159</sup> J.A. Blanco, R.M. Nicklow, D. Schmitt. Magnetic excitations in modulated PrNi<sub>2</sub>Si // *Physica B.*, 1995, v. 213–214, p. 327.
- <sup>160</sup> J.A. Blanco, D. Gignoux, D. Schmitt, C. Vettier. Field induced magnetic structures in TbNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> // *J. Magn. Magn.Mater.*, 1991, v. 97, p. 4.
- <sup>161</sup> T.A. Kaplan. Some effects of anisotropy on spiral spin-configurations with application to rare-earth metals // *Phys. Rev.*, 1961, v.124, p. 329.
- <sup>162</sup> "Phenomenological discussion of magnetic ordering in the heavy rare-earth metals" // R.J.Elliott, *Phys. Rev.* 124 (1961) 348.
- <sup>163</sup> D.Gignoux, D. Schmitt. Commensurability versus incommensurability in rare earth intermetallic compounds // *J. Mag. Mag. Materials*, 1994, v.129, p. 53-58.
- <sup>164</sup> N.V. Baranov, A.N. Pirogov, A.E. Teplykh. Magnetic state of Dy<sub>3</sub>Co // *J. Alloys and Compounds*, 1995, v. 226, p.70.
- <sup>165</sup> A. F. Gubkin, A. Podlesnyak, N. V. Baranov. Single-crystal neutron diffraction study of the magnetic structure of Er<sub>3</sub>Co // *Phys. Rev. B*, 2010, v. 82, 012403.
- <sup>166</sup> A. Podlesnyak, A. Daoud-Aladine, O. Zaharko, P. Markin, N. Baranov. Magnetic structures and magnetic phase transitions in Ho<sub>3</sub>Co // *J. Mag. Mag. Materials*, 2004, v. 272–276, p. 565.
- <sup>167</sup> N. V. Baranov, A. F. Gubkin, A. P. Vokhmyanin, A. N. Pirogov, A. Podlesnyak, L. Keller, N. V. Mushnikov and M. I. Bartashevich. High-field magnetization and magnetic structure of Tb<sub>3</sub>Co // *J. Phys.: Condens. Matter*, 2007, v. 19, 326213.
- <sup>168</sup> А.Ф. Губкин, Н.В. Баранов, А.А Подлесняк, Н.В. Мушников. Особенности магнитной структуры криогенного постоянного магнита Tb<sub>3</sub>Co // *Известия РАН. Серия физическая*, 2007, т. 71, стр. 1673-1674.
- <sup>169</sup> M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow, T. Zeiske, K. W. Godfrey. Geometrical frustration in the ferromagnetic pyrochlore Ho<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // *Phys. Rev. Lett.*, 1997, v.79, p. 2554.
- <sup>170</sup> I. Mirebeau et al. Ordered spin ice state and magnetic fluctuations in Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // *Phys. Rev. Lett.*, 2005, v.94, 246402.

- 
- <sup>171</sup> H. Cao, A. Gukasov, I. Mirebeau, P. Bonville, and G. Dhalenne. Field-induced spin-ice-like orders in spin liquid  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  // *Phys. Rev. Lett.*, 2008, v.101, 196402.
- <sup>172</sup> A. P. Sazonov, et al. Field-induced magnetic structures in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  at low temperatures: From spin-ice to spin-flip structures// *Phys. Rev. B*, 2010, v.82, 174406.
- <sup>173</sup> A.E. Berkowitz et al. New Ferromagnetic 5: 2 Compounds in the Rare-Earth-Palladium Systems // *J. Appl. Phys.*, 1964, v.35, p.1030.
- <sup>174</sup> M.L. Fornasini et al. Crystal structure of the so-called R.E.<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub> compounds // *J. Less Common Met.*, 1974, v. 38, p. 77.
- <sup>175</sup> J.K. Yakinthos et al. Magnetic properties of R<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub> compounds (R=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y) // *J. Less Common Met.*, 1977, v.51, p. 113.
- <sup>176</sup> M. Klimczak et al. Magnetic properties of R<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub>-type (R = Tb, Dy, Ho, Er) compounds // *J. of Alloys and Compounds*, 2006, v. 423, p. 62.
- <sup>177</sup> T. Samanta et al. Magnetocaloric effect in Ho<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub>: Evidence of large cooling power // *Appl. Phys. Lett.* 2007, v. 91, 082511.
- <sup>178</sup> P. I. Kripyakevich, O. S. Zarechnyuk, E. I. Gladyshevskii and O. I. Bodak . Structure and properties of an intermetallic compounds  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  // *Z. Anorg. Chem.*, 1968, v.358, p.90-96.
- <sup>179</sup> O. I. Bodak and E. I. Gladyshevskii, A. Dopov. Synthesis of  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  compounds // *Akad. Nauk Ukr. RSR*, 1969, Ser. A, v. 12, p. 1125-1130.
- <sup>180</sup> T.T.M. Palstra, J.A. Mydosh, G.J. Nieuwenhuys, A.M. Van der Kraan and K.H.J. Buschow, Study of the critical behavior of the magnetization and electrical resistivity in cubic  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  compounds // *J. Magn. Magn. Mater.* 1983, v. 36 , p. 290-296.
- <sup>181</sup> T. T. M. Palstra, H. G. C. Werij, G. J. Nieuwenhuys, J. A. Mydosh, F. R. de Boer and K. H. J. Buschow. The magnetic properties of the  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  compounds // *J. Phys. F: Met. Phys.*, 1984, v. 14, p. 1961-1967.
- <sup>182</sup> A. Fujita, K. Akamatsu and K. Fukamichi. Itinerant electron metamagnetic transition in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  intermetallic compounds // *J. Appl. Phys.* 1999, v.85, p.4756-4759
- <sup>183</sup> F-X. Hu, B-G. Shen, J-R. Sun, Z-H. Cheng, G-H. Rao and X-X. Zhang, Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound  $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$  // *Appl. Phys. Lett.* .2001, v.78 p. 3675-3677
- <sup>184</sup> G.H. Wen, R. K. Zheng, X. X. Zhang, W. H. Wang, J. L. Chen and G. H. Wu, Magnetic entropy change in  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$  intermetallic compounds // *J. Appl. Phys.*, 2002, v. 91, p.8537-8539.
- <sup>185</sup> F .X. Hu X. L. Qian, J. R. Sun, G J. Wang, X X. Zhang, Z H. Cheng and B G. Shen Magnetic entropy change and its temperature variation in compounds  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.2}\text{Si}_{1.8}$  // *J. Appl. Phys.*, 2002, v.92, p. 3620-3623.
- <sup>186</sup> F. Wang, Y-F. Chen, G-J. Wang and B-G. Shen, Magnetic entropy in  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  compounds // *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 2003, v.36 , p.1-5.

- 
- <sup>187</sup> Y-F. Chen F. Wang, B-G. Shen, G-J. Wang and J-R. Sun. Magnetism and magnetic entropy change of  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_x$  interstitial compounds // *J. Appl. Phys.* , 2003, v. 93, p. 1323-1325.
- <sup>188</sup> F-X. Hu, M. Ilyn, A. M. Tishin J R. Sun and et al. Direct measurements of magnetocaloric effect in the first-order system  $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$  // *J. Appl. Phys*, 2003, v. 93, p. 5503-5506.
- <sup>189</sup> S. Fujieda, A. Fujita and K. Fukamichi. Magnetocalorical effect in  $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$  compounds // *Appl. Phys. Lett.* 2002,v. 81, p. 1276-1279.
- <sup>190</sup> A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa and K .Fukamichi . Itinerant- electron metamagnetic transition and large magnetocalorical effects in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  compounds and their hydrides // *Phys. Rev.* , 2003, v. B 67, p. 104416(1-12)
- <sup>191</sup> S. Fujieda, Y .Hasegawa, A. Fujita and K. Fukamichi Direct measurement of magnetocalorical effects in itinerant electron metamagnets  $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$  compounds // *JMMM*, 2004, v. 272-276, p.2365-2370.
- <sup>192</sup> F. Wang, G-J. Wang, F-X. Hu, A. Kurbakov and et al, Strong interplay between structure and magnetism in the giant magnetocaloric intermetallic compounds  $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$  : neutron diffraction study // *J. Phys.:Condens. Matter*, 2003, v.15 , p.5269-5278.
- <sup>193</sup> Э.З. Валиев, Магнитный фазовый переход первого рода в ферромагнетиках  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  // в сб. Труды международного симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением» (Multiferroic-2007), Ростов-на Дону, 2007, с.54-56.
- <sup>194</sup> Э.З. Валиев, Энтропия и магнитотепловые эффекты в ферромагнетиках с магнитными фазовыми переходами первого и второго рода // *ЖЭТФ*, 2009, т.135, с.314-321.
- <sup>195</sup> Э.З. Валиев, В.А. Казанцев, Н.В. Мушников., Изменение энтропии решетки при магнитном фазовом переходе в ферромагнетиках  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  // в сб. Труды международного симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением» (Multiferroic-2007), Ростов-на Дону, 2009, с.20-22.
- <sup>196</sup> Э.З. Валиев, И.Ф. Бергер, В.И. Воронин, В.А. Казанцев, Магнитные магнито-калорические и решеточные свойства ферромагнетиков  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  // XXI Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния, РИЦ КИ, Тезисы докладов, Москва, 2010, с.42-43.
- <sup>197</sup> M.L.Godlewski, M.Leskela. Excitation and recombination processes during electroluminescence of rare-earth activated materials// *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 1994, v. 19, p.199-239.
- <sup>198</sup> A.Gallian, V.V.Fedorov, J.Kernal, J.Allman, S.B.Mirov, E.M.Dianov, A.O.Zabzhaylov, I.P.Kazakov. Spectroscopic studies of molecular-beam epitaxially grown  $\text{Cr}^{2+}$ -doped ZnSe thin films// *Appl.Phys.Lett.*, 2005, v. 86, 091105
- <sup>199</sup> Р.Б.Моргунов, А.И.Дмитриев. Спиновая динамика в наноструктурах магнитных полупроводников (обзор)// *ФТТ*, 2009, т. 51, с. 1873-1889.
- <sup>200</sup> G.H. McCabe and Y.Shapira, V.Bindilatti and N.F.Oliveira, A.Twardowski and W.Мас, E.J.McNiff, M.Demianiuk. Distribution of Jahn-Teller distortions of  $\text{Cr}^{2+}$  in ZnTe from magnetization steps// *Solid State Communications*, 1995, v. 95, p. 841-844.

- 
- <sup>201</sup> V.Gudkov, A.Lonchakov, V.Sokolov, I.Zhevstovskikh. Ultrasonic investigation of the Jahn-Teller effect in ZnSe crystals doped with 3d- ions// *J.Korean Phys.Soc.*, 2008, v. 53, p. 63-66.
- <sup>202</sup> Hsin-Hung Huang, Chih-An Yang, Po-Hsiang Huang, Chih-Huang Lai, T.S. Chin, Room temperature fabricated ZnCoO diluted magnetic semiconductors// *J. Appl. Phys.*, 2007, v. 101, 09H116 (3 pages).
- <sup>203</sup> A.N.Baranov, P.S.Sokolov, O.O.Kurakevych, V.A.Tafeenko, D.Trots, and V.L.Solozhenko. Synthesis of rock-salt MeO-ZnO solid solutions (Me = Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) at high pressure and high temperature// *High Pressure Research*, 2008, v. 28, p. 515-519.
- <sup>204</sup> Полумагнитные полупроводники// пер.с англ. под ред. Я.Фурдыны, Я.Косуца. М., Мир, 1992. 496 с.
- <sup>205</sup> T.Dietl, H.Ohno, F.Matsukura, J.Cibert, and D.Ferrand. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors// *Science*, 2000, v. 287, p. 1019-1022.
- <sup>206</sup> P.V.Radovanovic and D. R. Gamelin. High-temperature ferromagnetism in Ni<sup>2+</sup>-doped ZnO aggregates prepared from colloidal diluted magnetic semiconductor dots// *Phys. Rev. Lett.*, 2003, v. 91, p. 157202-4.
- <sup>207</sup> P.V.Radovanovic, N.S.Norberg, K.E.McNally and D.R.Gamelin. Colloidal transition-metal-doped ZnO quantum dots// *J.Am.Chem.Soc.*, 2002, v. 124, p. 10980-10981.
- <sup>208</sup> N.S. Norberg, K.R. Kittilstved, J.E. Amonette, R. K. Kukkadapu, D. A. Schwartz and D.R.Gamelin. Synthesis of colloidal Mn<sup>2+</sup>:ZnO quantum dots and high-T<sub>c</sub> ferromagnetic nanocrystalline thin films// *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, v. 126, p. 9387-9398.
- <sup>209</sup> K.R.Kittilstved and D.R.Gamelin. Activation of high-T<sub>c</sub> ferromagnetism in Mn<sup>2+</sup>-doped ZnO using amines// *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, v. 127, p. 5292-5293.
- <sup>210</sup> T.Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara and H. Koinuma. Magnetic properties of Mn-doped ZnO// *Appl. Phys. Lett.*, 2001, v. 78, p. 958-960.
- <sup>211</sup> S.W.Jung, S.-J.An, G.-C.Yi, C.U.Jung, S.-I.Lee and S.Cho. Ferromagnetic properties of Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O epitaxial thin films// *Appl.Phys.Lett.*, 2002, v. 80, p. 4561-4563.
- <sup>212</sup> S.W.Yoon, S.-B.Cho, S.C.We, S.Yoon, B.J.Suh, H.K.Song and Y.J.Shin. Magnetic properties of ZnO-based diluted magnetic semiconductors// *J.Appl.Phys.*, 2003, v.93, p. 7879-7881.
- <sup>213</sup> S.S.Kim, J.H.Moon, B.-T.Lee, O.S.Song and J.H.Je. Heteroepitaxial growth behavior of Mn-doped ZnO thin films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) by pulsed laser deposition// *J. Appl. Phys.*, 2004, v. 95, p. 454-9.
- <sup>214</sup> K.Ando, H.Saito, Z.Jin, T.Fukumura, M.Kawasaki, Y.Matsumoto and H.Koinuma. Large magneto-optical effect in an oxide diluted magnetic semiconductor Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O// *Appl. Phys. Lett.*, 2001, v. 78, p. 2700-2702.
- <sup>215</sup> Z.Jin, T.Fukumura, M.Kawasaki, K.Ando, H.Saito, T.Sekiguchi, Y.Z.Yoo, M.Murakami, Y.Matsumoto, T.Hasegawa and H.Koinuma. High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: a series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties// *Appl.Phys.Lett.*, 2001, v. 78, p.3824-3826.

- 
- <sup>216</sup> D.P.Norton, S.J.Pearson, A.F.Hebard, N.Theodoropoulou, L.A.Boatner and R.G.Wilson. Ferromagnetism in Mn-implanted ZnO:Sn single crystals// *Appl. Phys. Lett.*, 2003, v. 82, p. 239-241.
- <sup>217</sup> S.Thota, T.Dutta and J.Kumar. On the sol-gel synthesis and thermal, structural, and magnetic studies of transition metal (Ni, Co, Mn) containing ZnO powders// *J.Phys.:Condens. Matter*, 2006, v. 18, p. 2473-2486.
- <sup>218</sup> T.P.Surkova, M.Godlewski, K.Swiatek, P.Kaczor, A.Polimeni, L.Eaves, W.Giriat. Intra-shell transition of 3d metal ions (Fe, Co, Ni) in II-VI wide-gap semiconductor alloys// *Physica B*, 1999, v. 273-274, p. 848-851.
- <sup>219</sup> H.Born, P.Thurian, T.Surkova, A.Hoffmann, W.Busse, H.-E.Gumlich, I.Brosler, W.Giriat. Photoluminescence dynamics of Co-doped  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  and  $ZnS_xSe_{1-x}$  crystals// *J.Crystal Growth*, 1998, v. 184/185, p. 1132-1136.
- <sup>220</sup> V.L.Galakhov, T.P.Surkova, M.V.Yablonskikh, A.V.Sokolov, E.Z.Kurmaev, L.Gridneva, S.Bartkowski, M.Neumann, J.Nordgren, S.A.Lopes-Rivera. Co 3d level position in ZnS: Co semiconductors// *Phys.Rev.B*, 2003, v. 68, p. 033204-033206.
- <sup>221</sup> T.P.Surkova, W.Giriat, M.Godlewski, and S.Permogorova. Transition metal impurities and electronic structure of ZnSe-based isovalent semiconductor alloys// *Acta Phys.Pol. A*, 1997, v. 92, p. 1009-1011.
- <sup>222</sup> G.W.Ludwig, H.H.Woodbury. Electron spin resonance in semiconductors// in: F.Seitz, D.Turnbull (Eds.), *Solid State Physics*, Vol.13, Academic Press, New York, 1962. P.223.
- <sup>223</sup> С.Ф.Дубинин, В.И.Соколов, С.Г.Теплоухов, В.Д.Пархоменко, Н.Б.Груздев. Неоднородные искажения решётки в кристалле  $Zn_{1-x}Cr_xSe$ // *ФТТ*, 2006, т.48, с. 2151-2156.
- <sup>224</sup> С.Ф.Дубинин, В.И.Соколов, С.Г.Теплоухов, В.Д.Пархоменко, В.В.Гудков, А.Т.Лончаков, И.В.Жевстовских, Н.Б.Груздев. Наноразмерные деформации решётки в кристалле ZnSe, легированном 3d-элементами// *ФТТ*, 2007, т.49, с. 1177-1182.
- <sup>225</sup> С.Ф.Дубинин, В.И.Соколов, А.В.Королев, С.Г.Теплоухов, Ю.Г.Чукалкин, В.Д.Пархоменко, Н.Б.Груздев. Магнитное состояние массивного кристалла  $Zn_{1-x}Cr_xSe$ // *ФТТ*, 2008, т.50, с.1042-1044.
- <sup>226</sup> С.Ф.Дубинин, В.И.Соколов, В.Д.Пархоменко, В.И.Максимов, Н.Б.Груздев. Влияние легирования ионами никеля на структурное состояние оксида цинка// *ФТТ*, 2009, т.51, с.1905-1908.
- <sup>227</sup> С.Ф.Дубинин, В.И.Соколов, В.И.Максимов, В.Д.Пархоменко, В.А.Казанцев. Структурное и магнитное состояние низколегированного кристалла  $Zn_{1-x}V_xTe$ // *ФТТ*, 2010, т.52, с.1486-1491.
- <sup>228</sup> П.А.Селищев. Самоорганизация в радиационной физике. ООО «Видавництво», Киев (2004). 240 с.
- <sup>229</sup> С.Крупичка, Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Том 1. М:Мир, 1976, 356 с.

- 
- <sup>230</sup> В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, В.Д.Пархоменко, Т.П.Суркова. Структурное состояние объёмных кристаллов разбавленных магнитных полупроводников  $Zn_{1-x}Co_xS$  и  $Zn_{1-x}Co_xSe$  ( $x=0.01$ ). // Уральское отделение РАН, Институт физики металлов УрО РАН, Институт теплофизики УрО РАН. Памяти академика Литвинова Б.В. XI Всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества. Тезисы докладов. 15-21 ноября 2010 г. Екатеринбург 2010 г. С.159.
- <sup>231</sup> A.Gupta. Novel room temperature ferromagnetic semiconductors. Doctoral Dissertation. Royal Institute of Technology. Dept of Materials Science and Engineering. Division of Engineering Materials Physiscs. Stokholm, June 2004.
- <sup>232</sup> С.С.Горелик, М.Я.Дашевский. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: учебник для ВУЗов. – М.: МИСИС, 2003. – 480 с.
- <sup>233</sup> Ю.А. Изюмов, В.И.Анисимов. Электронная структура соединений с сильными корреляциями. М.- Ижевск, 2008. 376 с.
- <sup>234</sup> Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. Нейтронография магнетиков. М., Атомиздат, 1981. 194 с.
- <sup>235</sup> Ю.З.Нозик, Р.П.Озеров, К.Хенниг. Структурная нейтронография. Т.1. М., «Атомиздат», 1979. 344 с.
- <sup>236</sup> T. Ohzuku, R.J. Brodd. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries// Journal of Power Sources, 2007, v. 165. p. 449.
- <sup>237</sup> S. Tan, M. Reddy, G. Subba Rao, B. Chowdari. High-performance  $LiCoO_2$  by molten salt ( $LiNO_3:LiCl$ ) synthesis for Li-ion batteries// Journal of Power Sources, 2005, v. 147, No 1-2, p. 241.
- <sup>238</sup> A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough. Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries// J. Electrochem. Soc., 1997, v.144, p.1188.
- <sup>239</sup> M. Song, Y. Kang, J. Kim, H. Kim, D. Kim, H. Kwon, J. Lee. Simple and fast synthesis of  $LiFePO_4$ -C composite for lithium rechargeable batteries by ball-milling and microwave heating// Journal of Power Sources, 2007, v. 166, p. 260.
- <sup>240</sup> M.A.G. Aranda, S. Bruque, J. Ramos-Barrado, J.P.Attfield. Relation between structure and ionic conductivity in the lithium derivatives,  $LiMnXO_4(OH)$  ( $X=P, As$ )// Solid State Ionics, 1993, v.63, p.407.
- <sup>241</sup> <http://www.google.ru/LiMnPO4/>
- <sup>242</sup> Информационный бюллетень ФНМ «Нанометр» № 5 (57), май 2011.
- <sup>243</sup> G. Chen, J.D. Wilcox, T.J. Richardson. Improving the performance of lithium manganese phosphate through divalent cation// Electrochem. Solid-State Lett., 2008, v.11, 11, A190.
- <sup>244</sup> Д.Г. Келлерман. Магнитные свойства сложных оксидов  $LiMeO_2$  с различными типами катионного упорядочения (обзор)// Успехи химии. 2001, т. 70(9), с.874.

- 
- <sup>245</sup> G. Blasse. Crystal chemistry and some magnetic properties of mixed metal oxides with spinel structure. Philips Res. Repts. Suppl. 1964, v. 3, p. 1-139.
- <sup>246</sup> T. Ohzuku, A. Ueda. Why transition metal (di) oxides are the most attractive materials for batteries// Solid State Ionics, 1994, v. 69, 3-4, p. 201.
- <sup>247</sup> Ю.Г. Чукалкин, А.Е. Теплых, Д.Г. Келлерман. Эффекты структурного разупорядочения в окисных манганитах и титанатах лития// XX совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния. Тез. докл. Гатчина, 13–19 октября 2008, сс. 130-131.
- <sup>248</sup> Ю.Г. Чукалкин, А.Е. Теплых, Д.Г. Келлерман, В.С. Горшков. Эффекты структурного разупорядочения в окисных манганитах и титанатах лития // ФТТ, 2010. т. 52, в. 5, с. 942-945.
- <sup>249</sup> Ю.Г. Чукалкин, А.Е. Теплых, А. Н Пирогов, Д.Г. Келлерман. Магнетизм манганита  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в структурно упорядоченном и разупорядоченном состояниях.// ФТТ, 2010. т. 52, в. 12, с. 2382-2388.
- <sup>250</sup> 10. H. Fang, Z. Pan, L. Li, Y. Yang et.al. The possibility of manganese disorder in  $\text{LiMnPO}_4$  and its effect on the electrochemical activity// Electrochemistry Communications. 2008, v.10, p.1071.
- <sup>251</sup> D. Arcon, A. Zorko, P. Cevc, R. Dominko, Z. Jaglicic. A comparative study of magnetic properties of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{LiMnPO}_4$ // J. Phys.: Condens. Matter, 2004, v.16 p.5531–5548.
- <sup>252</sup> D. Arcon, A. Zorko, P. Cevc, R. Dominko, M. Bele, J. Jamnik, Z. Jaglicic and I. Golosovsky. Weak ferromagnetism of  $\text{LiMnPO}_4$ // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004, v.65, 11, p.1773.
- <sup>253</sup> J. Li, W. Tian, Y. Chen, J. L. Zarestky, J. W. Lynn, D. Vaknin. Antiferromagnetism in the magnetoelectric effect single crystal  $\text{LiMnPO}_4$ // Phys. Rev. B, 2009, v.79, 144410.
- <sup>254</sup> D. Dai, M.-H. Whangbo, H.-J. Koo, X. Rocquefelte, S. Jovic, A. Villesuzanne// Inorganic Chemistry, 2005, Vol. 44, No. 7, p. 2407-2413.
- <sup>255</sup> I.I. Mazin and J. Schmalian. Pairing symmetry and pairing state in ferropnictides - theoretical overview// Physica C 469, 2009, p.614-627.
- <sup>256</sup> A. V. Balatsky, I. Vekhter and J.-X. Zhu J.-X. Impurity-induced states in conventional and unconventional superconductors// Rev. Mod. Phys., 2006, v. 78, p. 373-433.
- <sup>257</sup> Y. Senga and H. Kontani. Impurity-induced in-gap state and  $T_c$  in sign-reversing s-wave superconductors: analysis of iron oxypnictide superconductors// New Journal of Physics, 2009, v. 11, p. 035005-035016.
- <sup>258</sup> I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, M. H. Du. Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  // Phys. Rev. Lett., 2008, v. 101, p. 057003.
- <sup>259</sup> А. Е. Карькин, В. И. Воронин, Т. В. Дьячкова, Н. И. Кадырова, А. П. Тютюник, В. Г. Зубков, Ю. Г. Зайнулин, М. В. Садовский, и Б. Н. Гощицкий. Сверхпроводящие свойства атомно-разупорядоченного соединения  $\text{MgB}_2$ // Письма в ЖЭТФ, 2001, т. 73, с. 640-643.

- 
- <sup>260</sup> А. Е. Карькин, Б. Н. Гощицкий. Особенности электронных состояний соединений с сильными электронными корреляциями: исследование методом радиационного разупорядочения// ЭЧАЯ, 2006, т. 37, с. 1533-1591.
- <sup>261</sup> В. И. Воронин, С. А. Давыдов, А. Е. Карькин, А. В. Мирмельштейн, Н. Гощицкий. Влияние нейтронного облучения на свойства ВТСП// Письма в ЖЭТФ, 1987, приложение 46 М, с. 165-167.
- <sup>262</sup> В. А. Aleksashin, I. F. Berger, S. V. Verkhovskii, V. I. Voronin, B. N. Goshchitskii, S. A. Davydov, A. E. Karkin, A. V. Mirmelstein, V. I. Kozhevnikov, K. N. Mikhaylov, V. D. Parkhomenko, S. M. Cheshnitskii. Effect of disordering on properties of high-temperature superconductors// Physica C, 1988, v. 153-155, p. 339-341.
- <sup>263</sup> A. E. Karkin, J. Werner, G. Behr and B. N. Goshchitskii. Neutron-irradiation effects in  $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$  superconductor// Phys. Rev. B, 2009, v. 80, p. 174512.
- <sup>264</sup> A. Karkin, S. Naumov, N. Kostromitina and B. Goshchitskii. Transport properties in heavy fermion system  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  probed by radiation-induced disordering// Physica C, 2004, v. 408-410, p. 173-174.
- <sup>265</sup> B. Goshchitskii, S. Naumov, N. Kostromitina, A. Karkin. Superconductivity and transport properties in  $\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$  single crystals probed by radiation-induced disordering// Physica C, 2007, v. 460-462, p. 691-693.
- <sup>266</sup> A. E. Karkin, M. R. Yangirov, Yu. N. Akshentsev and B. N. Goshchitskii. Superconductivity in iron silicide  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$  probed by radiation-induced disordering// arXiv: 1101.2282.
- <sup>267</sup> А.А. Абрикосов, Л.П. Горьков. К теории сверхпроводящих сплавов с парамагнитными примесями. ЖЭТФ 39, с. 1781-1796 (1960); A.A. Abrikosov, L.P. Gor'kov. Contribution to the theory of superconducting alloys with paramagnetic impurities// Sov. Phys. JETP, 1961, v. 12, p. 1243.
- <sup>268</sup> A. A. Golubov and I. I. Mazin. Effect of magnetic and non-magnetic impurities on highly anisotropic superconductivity// Phys. Rev. B, 1997, v. 55, p. 15146-15152.
- <sup>269</sup> A. V. Chubukov, D. V. Efremov, and I. Eremin. Magnetism, superconductivity, and pairing symmetry in iron-based superconductors// Phys. Rev. B, 2008, v. 78, p. 134512-134521.
- <sup>270</sup> N. Doiron-Leyraud, P. Auban-Senzier, S. Rene de Cotret, A. Sedeki, C. Bourbonnais, D. Jerome, K. Bechgaard and L. Taillefer. Correlation between linear resistivity and  $T_c$  in the Bechgaard salts and the pnictide superconductor  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ // Phys. Rev. B, 2009, v. 80, p. 214531-214535 .
- <sup>271</sup> Y. Nakai, T. Iye, S. Kitagawa, K. Ishida, H. Ikeda, S. Kasahara, H. Shishido, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and T. Terashima. Unconventional Superconductivity and Antiferromagnetic Quantum Critical Behavior in the Isovalent-Doped  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ // Phys. Rev. Lett., 2010, v. 105, p. 107003-107006.
- <sup>272</sup> T. Moriya, Y. Takahashi, and K. Ueda. Antiferromagnetic Spin Fluctuations and Superconductivity in Two-Dimensional Metals -A Possible Model for High  $T_c$  Oxides// J. Phys. Soc. Jpn., 1990, v. 59, p. 2905-2915.