

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. № 2319/2



УТВЕРЖДАЮ:
Директор Института,
академик РАН

В.В.Устинов

«29» ноября 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:

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕОБЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ,
ПРЕДУСМОТРЕННЫХ ТЕМАТИКОЙ ПРОЕКТА (ПРОДОЛЖЕНИЕ).
ОБЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

(промежуточный)

Этап второй

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

«29 ноября» 2011 г.

подпись, дата

Екатеринбург 2011

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы
член-корр. РАН


«29ноября» 2011г.
подпись, дата

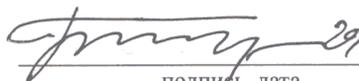
Б.Н. Гощицкий
(Введение, заключение)

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


29.11.2011
подпись, дата

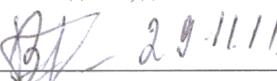
Ю.Н. Скрябин
(1,3, Заключение)

Ст. научн. сотр.


29.11.11
подпись, дата

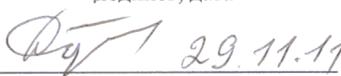
И.Ф. Бергер
(1.7)

Ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.


29.11.11
подпись, дата

В.И. Бобровский
(1.7)

Ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.


29.11.11
подпись, дата

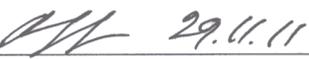
С.Г. Богданов
(1.4)

Вед. научн. сотр.,
д.ф.-м.н.


29.11.11
подпись, дата

Э.З. Валиев
(1.2)

Ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.


29.11.11
подпись, дата

В.И. Воронин
(1.7)

Ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.


29.11.11
подпись, дата

А.П. Вохмянин
(1.5)

Ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.


29.11.2011
подпись, дата

А.Ф. Губкин
(1.5)

Вед. научн. сотр.,
д.ф.-м.н.


29.11.11
подпись, дата

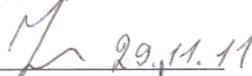
С.Ф. Дубинин
(1.3.)

Ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.


29.11.2011
подпись, дата

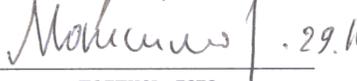
В.А. Казанцев
(1.1, 1.7)

Вед. научн. сотр.,
д.ф.-м.н.


29.11.11
подпись, дата

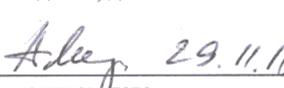
А.Е. Карькин
(1.6)

Научн. сотр.,
к.ф.-м.н.


29.11.11
подпись, дата

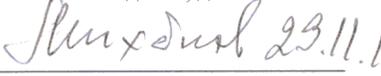
В.И. Максимов
(1.3)

Инженер


29.11.11
подпись, дата

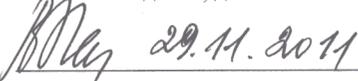
А.И. Меренцов
(1.6)

Ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.


23.11.11
подпись, дата

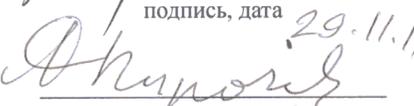
Ю.Н. Михайлов
(1.1)

Рук. группы,
к.ф.-м.н.


29.11.2011
подпись, дата

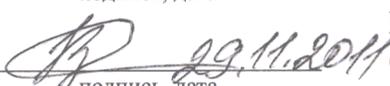
В.Д. Пархоменко
(1.3, 1.7, 2)

Ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.


29.11.11
подпись, дата

А.Н. Пирогов
(1.4, 1.5)

Зав. лаб.,
д.т.н.


29.11.2011
подпись, дата

В.В. Сагарадзе
(1.7)

Ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.

Ан 29.11.11
подпись, дата

А.Е. Теплых
(1.4)

М.н.с.

Терентьев 27.11.11
подпись, дата

П.Б. Терентьев
(1.5)

Вед. научн. сотр.,
д.ф.-м.н.

Титов 29.11.11
подпись, дата

А.Н. Титов
(1.6)

Вед. научн. сотр.,
д.ф.-м.н.

Чукалкин 29.11.11
подпись, дата

Ю.Г. Чукалкин
(1.2)

Ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.

Шерстобитова
подпись, дата

Е.А. Шерстобитова
(1.5)

Научн. сотр.

Шкварин 29.11.11
подпись, дата

А. С. Шкварин
(1.6)

Мл. научн. сотр.

Шкварина 29.11.11
подпись, дата

Е. Г. Шкварина
(1.6)

Нормоконтролер

Гоглева 29.11.11
подпись, дата

Н.А. Гоглева

РЕФЕРАТ

Отчет 33 с., 13 илл., 9 библиографических ссылок.

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. А именно:

- 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 $Nd_2Fe_{14}B$ и $Er_2Fe_{14}B$, позволяющих улучшить характеристики постоянных магнитов на их основе;
- Получение новых научных результатов об особенностях магнитных фазовых переходов вблизи мультикритической точки в системе соединений $Tb_xEr_{1-x}Ni_5$ 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 R_5Pd_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 $(Me)Fe(Ni,Co)AsF_xO_{1-x}$ ($Me=La,Ce,Nd,Pr,Sm,Tb$), $(Me)Fe_1As_1$ ($Me=Li,Na,Tm$), $(Me)Fe_2As_2$ ($Me=Ba,K,Ca,Eu$), $FeSe(Te)$, 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 $(Me)_xFe_{2-\delta}Se_2$ ($T_c \sim 30K$, $Me=K,Rb,Cs,Tl$) 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.

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:

- Выполнить облучение образцов чистых металлов (Pt, W) и оболочечных аустенитных сталей ЧС68 и ЭК164 быстрыми нейтронами реактора ИВВ-2М и определить количественные характеристики радиационной пористости в образцах после нейтронного облучения методом просвечивающей электронной микроскопии в интересах Института электрофизики УрО РАН с целью выполнения Проекта ориентированных фундаментальных исследований УрО РАН «Ионное облучение образцов оболочек ТВЭЛов из сталей ЧС68 и ЭК164 для сопоставления результатов ионного и нейтронного облучения» №11-2-47-ИРМ.
- Выполнить нейтронографическое исследование структурного состояния оболочек ТВЭЛов из сталей ЧС68 и ЭК164 для ОАО «Институт реакторных материалов» с целью выполнения договора с концерном «Росэнергоатом, Белоярская АЭС» №1482/11.

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

- 1 Продолжается обработка экспериментального материала, полученного на первом этапе работы для $\text{LiMnP}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0.05; 0.10; 0.15$), и готовится статья к публикации.
- 2 Методом дифракции тепловых нейтронов впервые исследовалось структурное состояние кубических монокристаллов $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}_{(1-x)}\text{Se}_x$ ($x=0; 0.02$) полученных методом химического транспорта. Обнаружено, что дифракционные картины кристалла $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}$ содержат области диффузного рассеяния с волновым вектором $q = (1/3, 1/3, 0) 2\pi/a$.
- 3 Установлено, что процедура быстрого охлаждения сплава $\text{Tb}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{Mn}_2\text{Si}_2$, синтезированного методом быстрого охлаждения, вызывает сильный рост коэрцитивной силы: при 80 К быстрозакаленный сплав имеет величину коэрцитивной силы 6 кЭ, тогда как в исходном сплаве она не превышала 0.01 кЭ. Показано, что при 80 К c -компоненты магнитного момента Mn ионов упорядочены ферромагнитно в отличие от антиферромагнитного упорядочения в исходном сплаве, что связано с увеличением расстояния между магнитными ионами в слое d_L , при этом d_L становится больше, чем критическое значение d_L^{cr} , при котором в соединениях типа $(\text{RE})\text{Mn}_2\text{Si}_2$, где RE — редкоземельный ион, как известно, происходит смена знака обменного взаимодействия между слоями магнитных ионов, а не внутри слоя. По-видимому, возникновение ферромагнитного порядка вдоль c -оси ответственно за сильный рост коэрцитивной силы.
- 4 Экспериментально установлено, что в монокристалле $\text{Tb}_{0.3}\text{Er}_{0.7}\text{Ni}_5$ - системе с конкурирующей анизотропией «легкая ось – легкая плоскость» (Изинг - XY связь), имеющей температуру упорядочения XY подсистемы ниже точки Кюри изинговых спинов, осуществляется только один фазовый переход. В случае, когда имеет место обратное соотношение температур этих подсистем, то, как нами было показано ранее, экспериментально наблюдается два фазовых перехода второго рода, как это должно быть вблизи тетракритической точки.
- 5 Впервые установлено, что магнитное состояние редкоземельных интерметаллидов Tb_5Pd_2 и Ho_5Pd_2 является кластерным стеклом. Данный факт является особенно важным для понимания магнитотепловых свойств соединений R_5Pd_2 и объяснения гигантского магнитокалорического эффекта для соединения Ho_5Pd_2 .
- 6 Исследовано влияние облучения быстрыми нейтронами, на свойства нормального и сверхпроводящего состояний поликристаллических образцов железо-селен с номинальным составом $\text{FeSe}_{0.963}$ в интервале флюенсов быстрых нейтронов от $5 \cdot 10^{18}$ до $1.25 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ при температуре облучения $T_{\text{ит}} \approx (50 \pm 10)^\circ\text{C}$. Облучение приводит к

относительно небольшим изменениям температуры сверхпроводящего перехода T_c , наклона второго критического поля dH_{c2}/dT и электросопротивления ρ , что связывается с относительно низкой, достижимой при данной температуре облучения, концентрацией радиационных дефектов в соединении FeSe.

- 7 Методом структурной нейтронографии установлено, что старение сплава $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{35}\text{Ti}_3$ при температуре 650°C в течение 30 минут сопровождается выделением мелкодисперсной γ' -фазы Ni_3Ti . При облучении быстрыми нейтронами протекают 2 процесса: создание радиационных дефектов и выделение γ' - фазы Ni_3Ti . На начальном этапе облучения увеличивается как концентрация, так и размер выделений, и, соответственно, возрастают микронапряжения в матрице Fe-Ni-Ti. При этом преимущественное влияние на уменьшение параметра решётки матрицы оказывает выход титана из объема ГЦК фазы. При максимальном флюенсе $\Phi=5 \times 10^{20}$ н/см² преобладает влияние радиационных дефектов на состояние решетки матрицы, что приводит к увеличению параметра решетки матрицы и величины микронапряжений. При изохронных отжигах образца $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{35}\text{Ti}_3$, облучённого флюенсом быстрых нейтронов 10^{20} н/см², наблюдаются обратные процессы: вначале до 500°C – падение параметра решётки и уменьшение микронапряжений из-за отжига радиационных дефектов, затем рост параметра решётки при частичном растворении выделений γ' - Ni_3Ti фазы с образованием тройного твердого раствора Fe-Ni-Ti, сопровождающегося исчезновением микронапряжений.
- 8 Показано, что учет изменения энтропии решетки уменьшает величину магнитокалорического эффекта и позволяет удовлетворительно объяснить эксперимент для ферромагнетиков $\text{La}(\text{Fe}_{0.86}\text{Si}_{0.14})_{13}$ и $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$.
- 9 Магнитными и рентгеновскими методами изучали структурное состояние и магнитные свойства системы оксидов со структурой граната $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.75, 1.5$) при аморфизации путем облучения быстрыми нейтронами. Установлено, что частичное замещение диамагнитных ионов иттрия на парамагнитные ионы гадолиния радикальным образом изменяет поведение магнитного момента гранатов при их постепенной аморфизации.
- 10 Облучение образцов образцов конструкционных реакторных сталей ЭК-181, ЧС-139, модельных сплавов $\text{Fe}_{85.8}\text{C}_{0.2}\text{Cr}_{12}\text{W}_2$ и $\text{Fe}_{77.8}\text{C}_{0.2}\text{Cr}_{12}\text{W}_2\text{Y}_2\text{TiO}_5$, твёрдых растворов $\text{F}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$, монокристаллов никеля, легированных добавками Fe-B и Fe-C, быстрыми нейтронами и гамма-квантами реактора ИВВ-2М.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	10
1 Исследования физических свойств материалов в исходном (не облучённом) состоянии	13
1.1 Эволюция физико-химических и функциональных свойств перспективных электродных материалов на основе металлофосфатов лития, стимулированной легированием и структурным разупорядочением	13
1.2 Магнитные особенности полупроводниковых соединений типа A^2B^6 , легированных 3d-ионами	13
1.3 Структурное и магнитное состояние быстрозакаленного сплава $La_{0.9}Tb_{0.1}Mn_2Si_2$	14
1.4 Конкурирующие магнитные анизотропии в $Tb_{0.3}Er_{0.7}Ni_5$	17
1.5 Магнитное состояние и магнитотепловые свойства в системе редкоземельных интерметаллидов R_5Pd_2	19
1.6 Слоистые сверхпроводники нового поколения – пниктиды и халькогениды переходных металлов на основе железа	20
1.7 Радиационные эффекты в ферритных или мартенситных (в том числе дисперсно-упрочнённых оксидами) сталях	21
1.8 Магнитные, магнитокалорические и решеточные свойства ферромагнетиков $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$	23
1.9 Влияние легирования ионами гадолиния на магнитные свойства радиационно-аморфизируемых оксидов системы $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$	24
2 Облучение синтезированных образцов быстрыми нейтронами и гамма-квантами реактора ИВВ-2М	25
3 Подготовка промежуточных публикаций по результатам исследований	29
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	30
Список литературы	33

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ФМ	- ферромагнетик
АФМ	- антиферромагнетик
БЗС	- быстрозакаленный сплав
B_r	- остаточная магнитная индукция
ИБВ-2М	- Исследовательский водо-водяной атомный реактор ИБВ-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
λ	- 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 общезначимыми 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 в 2011 году рамках Госконтракта:

- 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 втором этапе** работ «Исследование свойств необлучённых материалов, предусмотренных тематикой Проекта (продолжение). Облучение образцов» в соответствии с Техническим заданием и Календарным планом запланировано провести:

- 1 Исследования физических свойств материалов в исходном (не облучённом) состоянии (продолжение).
- 2 Облучение синтезированных образцов быстрыми нейтронами и гамма-квантами реактора ИВВ-2М.
- 3 Подготовка промежуточных публикаций по результатам исследований.

По результатам проведенных научных исследований в 2011 году подготовлены, направлены в редакции реферируемых журналов и приняты в печать 10 статей и сделано 15 докладов на конференциях.

1 Исследования физических свойств материалов в исходном (не облужённом) состоянии

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 Эволюция физико-химических и функциональных свойств перспективных электродных материалов на основе металлофосфатов лития, стимулированной легированием и структурным разупорядочением

Продолжается обработка экспериментального материала, полученного на первом этапе работы, и готовится статья к публикации.

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

Методом дифракции тепловых нейтронов впервые исследовалось структурное состояние кубических монокристаллов $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_{(1-x)}Se_x$ ($x=0; 0.02$) полученных методом химического транспорта. Обнаружено, что дифракционные картины кристалла $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S$

содержат области диффузного рассеяния с волновым вектором $q = (1/3, 1/3, 0)$ $2\pi/a$, см. рис.1. Результаты эксперимента обсуждаются во взаимосвязи с ранее полученной информацией по дифракции нейтронов в соединениях данного класса. Показано, что эффекты диффузного рассеяния обусловлены наноразмерными продольными сдвиговыми деформациями метастабильной кубической решетки данного соединения.

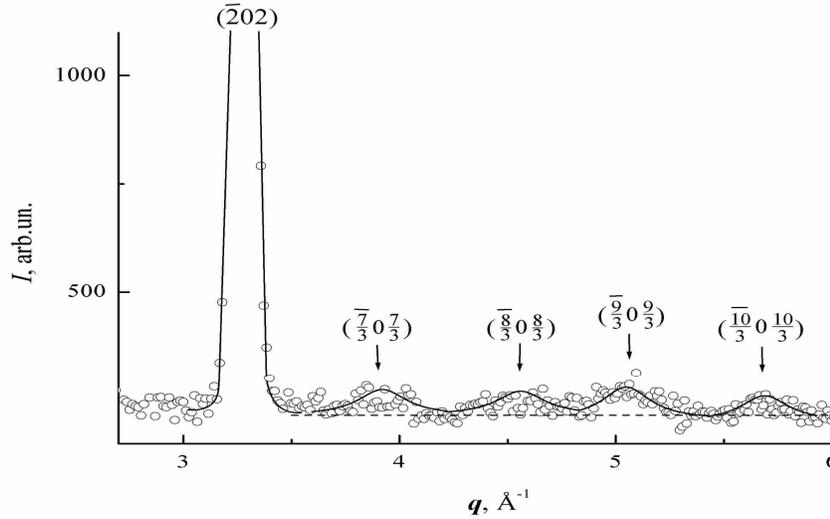


Рис.1. Картина нейтронной дифракции монокристалла $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S$ при 300К, измеренная вдоль кристаллографического направления $[-1\ 0\ 1]$.

1.3 Структурное и магнитное состояние быстрозакаленного сплава $La_{0.9}Tb_{0.1}Mn_2Si_2$

Тетрагональные соединения RMn_2Si_2 , где R- редкоземельный ион, можно рассматривать как природные квазидвумерные магнетики, так как расстояние между слоями с магнитными ионами d_A , значительно больше, чем расстояние между этими ионами внутри слоя d_L . Удивительной особенностью соединений RMn_2Si_2 является сильная зависимость величины и знака межслойного обменного взаимодействия от расстояния d_L , а не от расстояния d_A . Как установлено в ряде исследований, см., например, [1], существует критическое расстояние $d_L^{cr} = 2.85 - 2.87$ Å, при котором ферромагнитное упорядочение c -компоненты магнитного момента Mn ионов изменяется на антиферромагнитное. В соединениях с $d_L < d_L^{cr}$ имеет место антиферромагнитное устройство c -компоненты, а при $d_L > d_L^{cr}$ реализуется ферромагнитное упорядочение этой компоненты. В статье [2] было обнаружено, что измельчение сплава $LaMn_2Si_2$ в механической мельнице позволяет получить магнитное состояние с коэрцитивной силой почти на порядок большей, чем в исходном сплаве. Так как нейтронографические исследования в работе [2] не проводились, то причина возникновения высокой коэрцитивной силы, и магнитная структура соединения $LaMn_2Si_2$ в высокоанизотропном состоянии были не ясны.

Мы провели нейтронографическое исследование сплава $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{Mn}_2\text{Si}_2$, прошедшего процедуру быстрого охлаждения на вращающемся колесе с линейной скоростью 40 м/сек. На рис. 2 показаны полевые зависимости намагниченности быстрозакаленного сплава (БЗС) $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{Mn}_2\text{Si}_2$, измеренные при 80 и 293 К. Видно, что при 80 К коэрцитивная сила равна $H_c = 6$ кЭ. Если учесть, что исходный сплав практически не имел сколько-нибудь заметной коэрцитивности ($H_c < 0.01$ кЭ), то можно сделать вывод о гигантском эффекте роста коэрцитивной силы в результате воздействия на сплав процедуры быстрого охлаждения.

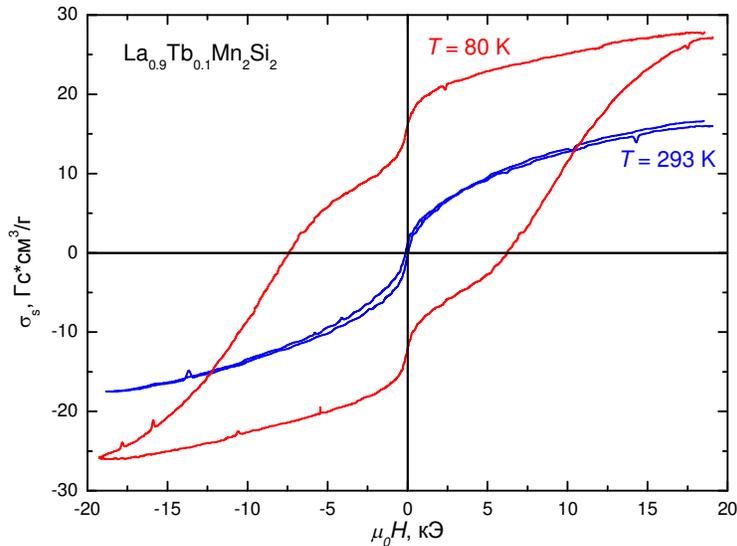


Рис. 2 Полевые зависимости намагниченности БЗС $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{Mn}_2\text{Si}_2$, измеренные при 80 и 293К.

Отличительной особенностью вида кривой полевой зависимости, измеренной при 80К, является наличие так называемой «перетяжки», отчетливо видной на линии нулевого поля. Существование таких «перетяжек» на полевых зависимостях принято объяснять наличием в сплаве двух магнитных фаз, обменносвязанных между собой, из которых одна магнито жесткая а другая магнитомягкая фаза. Следовательно, в БЗС $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ существуют обменносвязанные магнито-жесткая и мягкая фазы.

На рис. 3 приведена нейтронограмма БЗС $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{Mn}_2\text{Si}_2$, измеренная при 293 К. Хорошее согласие между экспериментом и расчетом достигается, если принять, что пространственная группа, описывающая кристалл есть $P1$, тогда как исходный кристалл описывался группой $I 4/mmm$. Таким образом, быстрое охлаждение $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ сопровождается понижением симметрии кристалла.

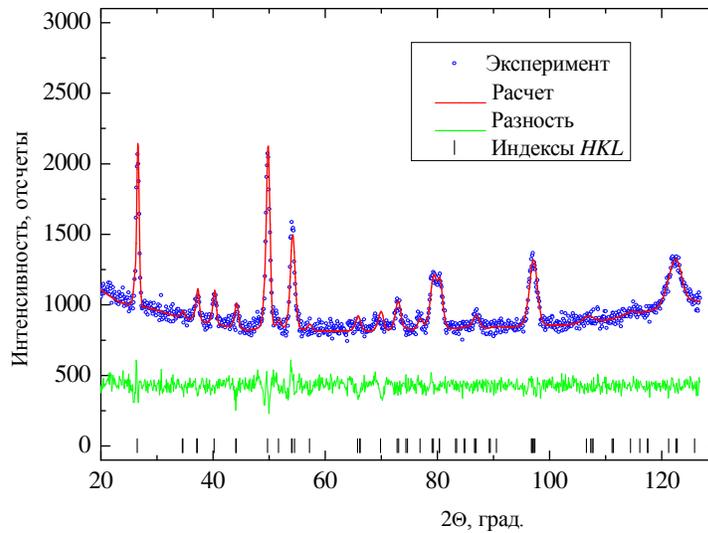


Рис. 3. Нейтронограмма БЗС $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{Mn}_2\text{Si}_2$, измеренная при 293 К ($\lambda = 2.4$ Å).

На рис. 4 представлен фрагмент нейтронограммы БЗС $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{Mn}_2\text{Si}_2$, измеренной при 80 К.

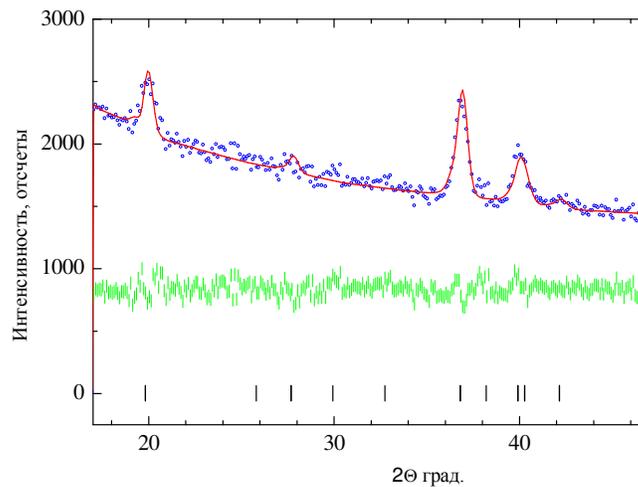


Рис. 4. Фрагмент нейтронограммы БЗС $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{Mn}_2\text{Si}_2$, измеренной при 80 К ($\lambda = 1.8$ Å).

Из расчета нейтронограммы следует, что при 80 К a -параметр решетки увеличивается; c -компоненты магнитного момента Mn ионов упорядочены ферромагнитно и величина $\mu_c = 0.5$ μ_B . Напомним, что при 80 К в исходном сплаве c -компоненты были упорядочены антиферромагнитно.

Итак, обнаружено, что симметрия БЗС $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ описывается более низкой пространственной группой, чем симметрия исходного кристалла. Процедура быстрого охлаждения вызывает эффект сильного роста коэрцитивной силы. При 80 К БЗС

$\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ имеет величину $H_c = 6$ кЭ, тогда как в исходном сплаве она не превышала $H_c = 0.01$ кЭ. В БЗС $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при 80 К c -компоненты магнитного момента Mn ионов упорядочены ферромагнитно в отличие от антиферромагнитного упорядочения в исходном сплаве, что связано с увеличением расстояния d_L , при этом d_L становится больше, чем d_L^{cr} . По-видимому, возникновение ферромагнитного порядка вдоль c -оси ответственно за сильный рост коэрцитивной силы.

1.4 Конкурирующие магнитные анизотропии в $\text{Tb}_{0.3}\text{Er}_{0.7}\text{Ni}_5$

Фазовые переходы в магнитных системах с конкурирующими взаимодействиями являются объектами многих экспериментальных и теоретических исследований. Конкурирующие взаимодействия приводят к ряду ярких эффектов, таких как скошенные и несоизмеримые магнитные структуры, спин-переориентационные переходы, процессы намагничивания первого рода, волны зарядовой плотности и т.д. Среди этих систем большое внимание исследователей было уделено ранее системам с конкурирующими магнитными анизотропиями. Теоретически наиболее подробно рассмотрены два типа систем с конкурирующими анизотропиями: соединения, в которых имеются ионы с анизотропиями «легкая ось – легкая ось» (так называемая Изинг – Изинг связь) и анизотропиями «легкая ось – легкая плоскость» (Изинг – XY связь). Первоначально в приближении теории среднего поля [3], а позднее и методом Ренорм-групп было предсказано, что в таких системах фазовая диаграмма в координатах концентрация- температура будет представлять три упорядоченные фазы, разделенные четырьмя критическими линиями, которые пересекаются в тетракритической точке. Каждая линия соответствует фазовому переходу второго рода.

Чтобы установить насколько адекватно теория описывает реальную ситуацию, мы провели нейтронографические измерения монокристалла $\text{Tb}_{0.3}\text{Er}_{0.7}\text{Ni}_5$, с конкурирующими анизотропиями, приводящими к «Изинг – XY» связи. В этом интерметаллиде ионы тербия обладают анизотропией типа «легкая плоскость» а ионы эрбия – «легкая ось». Магнитные измерения монокристалла $\text{Tb}_{0.3}\text{Er}_{0.7}\text{Ni}_5$ были проведены нами ранее [4] в Институте физики металлов. Нейтронографические измерения были выполнены с помощью дифрактометра E-4 Берлинского центра нейтронного рассеяния (Берлин, Германия). Согласно измерениям АС-восприимчивости (см. рис. 5) в $\text{Tb}_{0.3}\text{Er}_{0.7}\text{Ni}_5$ имеет место два фазовых перехода $T^{\text{AC}}_1=3.6$ К и $T^{\text{AC}}_2=7.2$ К, происходящих при температурах, которые соответствуют линейным концентрационным зависимостям температуры Кюри в крайних сплавах ($T_C=23$ К в TbNi_5 и $T_C=10$ К в ErNi_5). Эти данные указывают на независимое упорядочение спинов ионов тербия и эрбия.

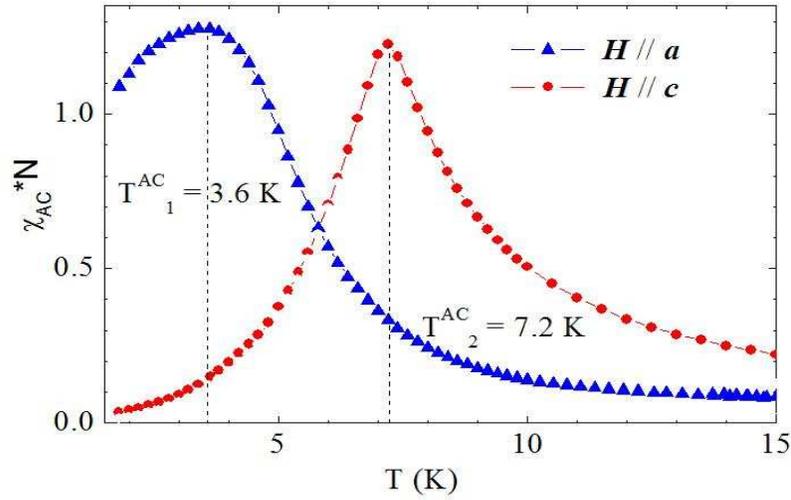


Рис. 5. Температурная зависимость АС-восприимчивости, измеренной при ориентации поля вдоль a и c осей кристалла.

Однако нейтронографические данные свидетельствуют, что существует только один переход. Это следует из рисунков 6 и 7, на которых приведены температурные зависимости интенсивностей отражений (100) и (001). Интенсивность рефлекса (100) зависит, главным образом, от магнитных моментов, имеющих проекцию на c -ось, тогда как рефлекс (001) определяется магнитными моментами с проекцией на базисную плоскость. Видно, что оба ((100) и (001)) рефлекса начинают возрастать при $T^n = 7.2$ К, следовательно, Tb- и Eg-ионы упорядочиваются при одной и той же температуре.

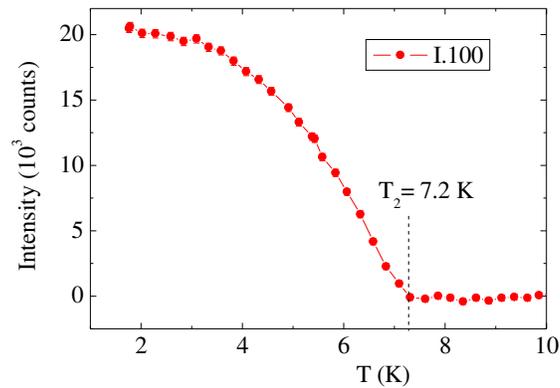


Рис. 6. Температурная зависимость интенсивности отражения (100).

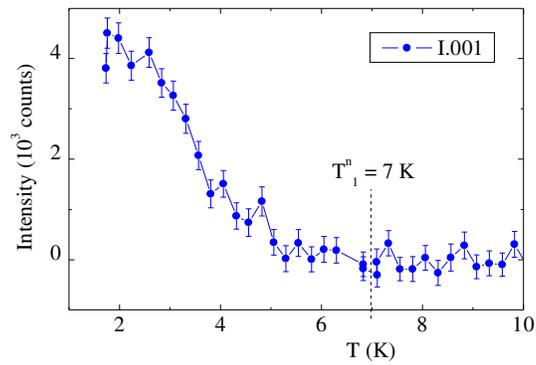


Рис. 7. Температурная зависимость интенсивности отражения (001).

Итак, экспериментально установлено, что в монокристалле $Tb_{0.3}Er_{0.7}Ni_5$ - системе с конкурирующей анизотропией «легкая ось – легкая плоскость» (Изинг - XY связь), имеющей температуру упорядочения XY подсистемы ниже точки Кюри изинговых ионов, осуществляется только один фазовый переход. В случае, когда имеет место обратное соотношении температур этих подсистем, то, как нами было показано ранее, экспериментально наблюдается два фазовых перехода второго рода, как это должно быть вблизи тетракритической точки.

1.5 Магнитное состояние и магнитотепловые свойства в системе редкоземельных интерметаллидов R_5Pd_2

В рамках данного проекта были синтезированы поликристаллические образцы Tb_5Pd_2 и Ho_5Pd_2 методом плавки в дуговой печи. Аттестация полученных образцов была проведена методом рентгеновской дифракции на приборе ДРОН 4 и показала отсутствие посторонних фаз в образце в пределах чувствительности метода рентгенофазового анализа. Оценка параметров ячейки и координат атомов показала совпадение полученных значений с результатами, опубликованными ранее в работе [5]. На синтезированных образцах были проведены комплексные исследования магнитного состояния. Первый этап работы включал в себя проведение измерений AC и DC восприимчивости на приборах PPMS и MPMS (Quantum Design) в широком интервале полей, температур и частот осциллирующего поля. Анализ данных магнитных измерений однозначно показал реализацию магнитного состояния типа кластерного стекла в обоих соединениях при температурах ниже температуры замерзания $T_f=60K$ для Tb_5Pd_2 (рис. 8) и $T_f=27K$ для Ho_5Pd_2 , соответственно. Экспериментально определённая зависимость температуры замерзания от частоты осциллирующего поля позволила для соединения Tb_5Pd_2 оценить значение произведения критических индексов $z\nu=6.76$, где z - динамический критический индекс, ν - критический индекс корреляционной длины. Значение $z\nu=6.8$ близко к значению $z\nu=7.9$ полученному из

численного моделирования 3D изинговского спинового стекла [6] и находится в интервале значений 5-11, экспериментально обнаруженных для систем, демонстрирующих спин-стеклоподобное поведение [7].

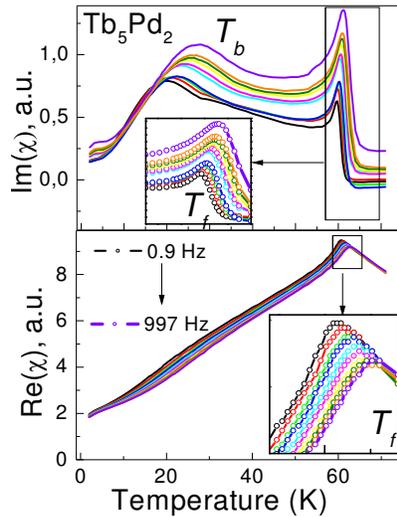


Рис. 8 Температурная зависимость реальной и мнимой компонент АС-восприимчивости при различных частотах внешнего осциллирующего поля.

На втором этапе работы для подтверждения магнитного состояния типа кластерного стекла было проведено нейтронографическое исследование порошковых образцов Tb_5Pd_2 и Ho_5Pd_2 в интервале температур 4К-300К на дифрактометре D2 (ИФМ УрО РАН, г. Заречный). Нейтронография показала отсутствие дальнего магнитного порядка в обоих образцах вплоть до минимальной температуры 4К. Вместе с тем в малоугловом интервале были обнаружены широкие диффузные максимумы магнитной природы, указывающие на существование в образце областей с магнитными корреляциями ближнего порядка, характерными для систем типа кластерного стекла.

В ранних работах по исследованию магнитных свойств соединений типа R_5Pd_2 магнитное состояние данных соединений характеризовалось как неколлинеарный антиферромагнетик с конкуренцией ФМ и АФМ взаимодействий [8]. Таким образом, в рамках данного проекта впервые было установлено, что магнитное состояние редкоземельных интерметаллидов Tb_5Pd_2 и Ho_5Pd_2 является кластерным стеклом. Данный факт является особенно важным для понимания магнитотепловых свойств соединений R_5Pd_2 и объяснения гигантского магнитокалорического эффекта для соединения Ho_5Pd_2 [9].

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

Исследовано влияние облучения быстрыми нейтронами, на свойства нормального и сверхпроводящего состояний поликристаллических образцов железо-селен с номинальным составом $FeSe_{0.963}$ в интервале флюенсов быстрых нейтронов от $5 \cdot 10^{18}$ до $1.25 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ при

температуре облучения $T_{\text{irr}} \approx (50 \pm 10)^\circ\text{C}$. Облучение приводит к относительно небольшим изменениям температуры сверхпроводящего перехода T_c , наклона второго критического поля dH_{c2}/dT и электросопротивления ρ , что связывается с относительно низкой, достижимой при данной температуре облучения, концентрацией радиационных дефектов в соединении FeSe. В области малых флюенсов $\Phi \leq 1.0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ наблюдается уменьшение ρ при низких температурах и небольшое (на 0.5-0.8 К) увеличение T_c . Этот эффект сопровождается заметным увеличением коэффициента Холла R_H в области низких температур, соответствующим увеличению концентрации дырок с высокой подвижностью. В интервале флюенсов быстрых нейтронов от $1 \cdot 10^{18}$ до $1.25 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ наблюдается уменьшение T_c (от 11 до 7 К) и относительно небольшое увеличение остаточного электросопротивления (на 0.1-0.2 мОм·см). Скорость уменьшения T_c как функция ρ , тем не менее, оказывается вполне соизмеримой с той, которая наблюдалась ранее при облучении сверхпроводника La(O-F)FeAs. Линейная экстраполяция дает полное подавление сверхпроводимости при $\rho \approx 1 \text{ мОм}\cdot\text{см}$, что указывает на аномальный тип куперовского спаривания в FeSe.

Проведено исследование свойств нормального и сверхпроводящего состояний соединения с нецентросимметричной структурой $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$, облученного быстрыми нейтронами. Показано, что наблюдаемое значительное уменьшение T_c , не характерное для сверхпроводников с сильным электрон-фононным взаимодействием, сопровождается потерей дальнего кристаллического порядка.

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

Приготовленный вакуумной плавкой сплав состава Fe62Ni35Ti3 был нагрет в течение 30 минут при $T = 1100^\circ\text{C}$ и закален в воду со скоростью $\sim 1000\text{K}/\text{сек}$, затем состарен при температуре 650°C в течение получаса. Образцы представляли собой призмы размером 5x7x28 мм. Облучение быстрыми нейтронами было выполнено в вертикальном канале атомного реактора ИВВ-2М при температуре 80°C . Нейтронографические исследования кристаллической структуры проводили в высокотемпературной камере на дифрактометре высокого разрешения Д7а ($\Delta d/d = 3 \cdot 10^{-3}$), расположенном на горизонтальном канале реактора ИВВ-2М. Изохронные отжиги проводили в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) в течение 30 минут при каждой температуре.

После облучения флюенсами 5 и $10 \cdot 10^{19} \text{ н}/\text{см}^2$ уменьшается параметр решетки и увеличиваются микронапряжения в ГЦК фазе. При этом наблюдается выпадение наночастиц фазы γ' - Ni₃Ti. Обычно при облучении быстрыми нейтронами наблюдается рост параметра решетки из-за образования межузельных атомов внедрения, но в нашем случае, по-видимому,

наблюдаемое уменьшение параметра вызвано уходом титана из ГЦК решетки с образованием γ' -Ni₃Ti. Т.е. идет конкуренция двух процессов. Размер выделяющихся частиц **L** в образцах составляет 130-160 Å, которые создают микронапряжения в исходной матрице, с чем связано уширение рефлексов. При увеличении флюенса до 50×10^{19} н/см² их размер и, соответственно, микронапряжения возрастают.

Обратные процессы наблюдаются при изохронных отжигах облученных образцов (рис.9 и 10).

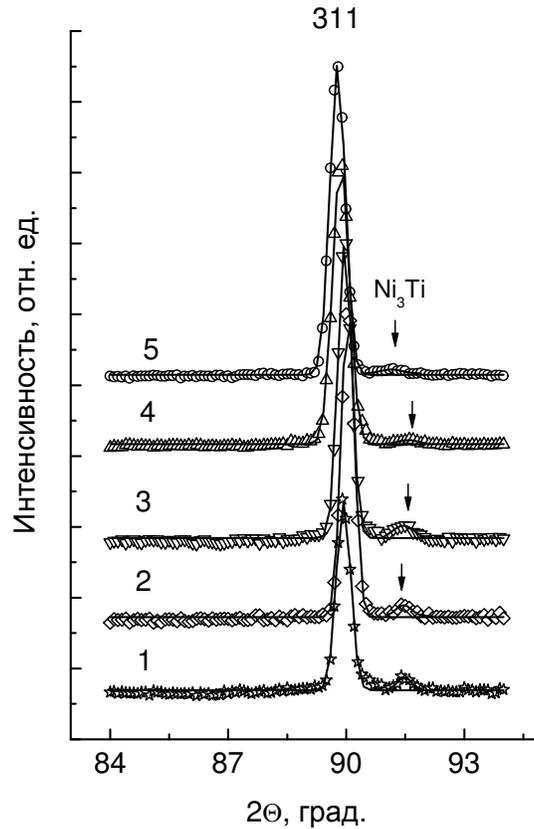


Рис.9. Фрагмент нейтронограмм образца Fe62Ni35Ti, облученного флюенсом $\Phi=10 \times 10^{19}$ н/см² при разных температурах изохронного отжига, рефлексы (311) ГЦК матрицы и γ' - фазы Ni₃Ti: 1 - 20 C, 2 - 500 C, 3 - 650 C, 4 - 800 C, 5 - 1100 C.

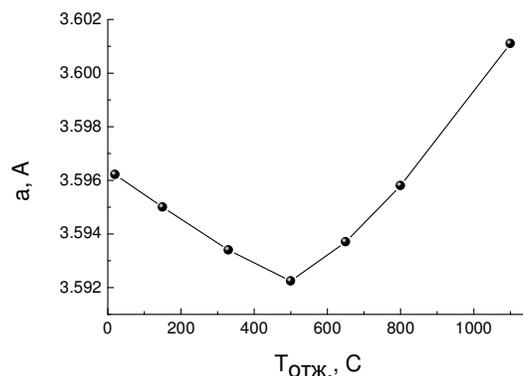


Рис.10. Зависимость параметра решетки (*a*) ГЦК матрицы образца Fe₆₂Ni₃₅Ti₃, облученного флюенсом $\Phi=10 \times 10^{19}$ н/см² от температуры изохронного отжига.

Интенсивность рефлекса γ' - фазы Ni₃Ti меняется до T_{отж}=650 С незначительно, а затем с дальнейшим повышением температуры отжига до 1100 С его интенсивность уменьшается (уменьшается объём выделений). Сравнивая рисунки 9 и 10, отмечаем, что уменьшение параметра решетки происходит в температурной области до T_{отж}=500⁰ С, в которой сохраняется интенсивность рефлекса γ' - фазы Ni₃Ti, т.е., не изменяется объём выделений. Поскольку микронапряжения при этом уменьшаются, можно считать, что в этой области температур отжигаются чисто радиационные дефекты ГЦК фазы. При дальнейшем увеличении температуры отжига параметр решетки растет, что связано с растворением мелкодисперсной γ' - Ni₃Ti фазы, интенсивность рефлекса которой значительно понижается, при этом исчезают микронапряжения в объеме образца.

1.8 Магнитные, магнитокалорические и решеточные свойства ферромагнетиков La(Fe_xSi_{1-x})₁₃

Проведен расчет изотермического изменения энтропии решетки, магнитной энтропии и адиабатического изменения температуры в магнитном поле для ферромагнетиков La(Fe_{0.86}Si_{0.14})₁₃ и La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃. Вычисления проведены на основе обобщенной магнитострикционной модели ферромагнетика и результаты вычислений сравнены с экспериментальными данными. Показано, что учет изменения энтропии решетки уменьшает величину магнитокалорического эффекта и позволяет удовлетворительно объяснить эксперимент для ферромагнетиков La(Fe_{0.86}Si_{0.14})₁₃ и La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃. Для этих ферромагнетиков представлены расчеты температурной зависимости модулей всестороннего сжатия, свидетельствующие о сильном смягчении решетки в окрестности магнитного фазового перехода. На образце La(Fe_{0.86}Si_{0.14})₁₃ проведены эксперименты по измерению теплового расширения и температурной зависимости намагниченности в разных значениях величины магнитного поля для определения численных значений физических параметров

входящих в расчетные формулы. Также было исследовано влияние нейтронного облучения на магнитные и решеточные свойства этого образца. Показано, что при облучении образца флюенсом быстрых нейтронов 10^{19} н/см² увеличиваются температура Кюри и постоянная решетки (a) в то время как величина объёмной магнитострикции уменьшается. Разработанная нами модель ферромагнетика удовлетворительно объясняет температурную зависимость $a(T)$ исходного и облученного образцов a , также их магнитные свойства. Установлено, что величина магнитокалорического эффекта при облучении также уменьшается. Обсуждены причины изменения физических свойств образца при облучении.

1.9 Влияние легирования ионами гадолиния на магнитные свойства радиационно-аморфизируемых оксидов системы $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$

Магнитными и рентгеновскими методами изучали структурное состояние и магнитные свойства системы оксидов со структурой граната $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ ($x = 0, 0.75, 1.5$) при аморфизации путем облучения быстрыми нейтронами. Установлено, что частичное замещение диамагнитных ионов иттрия на парамагнитные ионы гадолиния радикальным образом изменяет поведение магнитного момента гранатов при их постепенной аморфизации. Магнитный момент иттриевого феррограната значительно уменьшается по мере увеличения флюенса, тогда как магнитные моменты легированных гадолинием гранатов, напротив, заметно возрастают при одновременном увеличении температур компенсации намагниченностей подрешеток. Наблюдаемые различия в радиационном поведении гранатов объясняются различным поведением железных и гадолиниевой подрешеток при облучении. Показано, что облучение флюенсом $3 \cdot 10^{20}$ см⁻² приводит к полной аморфизации всех исследованных образцов. Установлено, что магнитное состояние аморфных образцов – спиновое стекло.

2 Облучение синтезированных образцов быстрыми нейтронами и гамма-квантами реактора ИВВ-2М

Проведено облучение образцов конструкционных реакторных сталей ЭК-181, ЧС-139, модельных сплавов $\text{Fe}_{85.8}\text{C}_{0.2}\text{Cr}_{12}\text{W}_2$ и $\text{Fe}_{77.8}\text{C}_{0.2}\text{Cr}_{12}\text{W}_2\text{Y}_2\text{TiO}_5$, твёрдых растворов $\text{F}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$, монокристаллов никеля, легированных добавками Fe-B и Fe-C, быстрыми нейтронами и гамма-квантами реактора ИВВ-2М.

Облучение, проводили в «мокрых» облучательных каналах, устанавливаемых в полости тепловыделяющих сборок (ТВС) исследовательского ядерного реактора ИВВ-2М. «Мокрые» экспериментальные каналы выполнены из алюминиевых труб марки АД 1, $\text{O } 25 \times 1$ мм., конструкция канала представлена на рисунке 11. Применение «мокрых» каналов обусловлено тем, что в образцах, помещенных в мощное радиационное поле ядерного реактора, происходит значительное выделение энергии, порядка 3 – 5 ватт/грамм. Для предотвращения разогрева образцы омываются теплоносителем первого контура, температура которого около 80 °С.

Защита персонала от воздействия ионизирующих излучений активной зоны реактора обеспечивается 7-метровым слоем теплоносителя первого контура (дважды дистиллированная легкая вода), поэтому «загрузка и «выгрузка» образцов в активную зону может производиться на работающем при номинальной мощности реакторе.

Образцы, предназначенные для облучения одним и тем же флюенсом быстрых нейтронов, помещаются в ампулы, рисунок 12, которые на специальных подвесах опускаются в канал помещенный в полость ТВС. Для исключения нарушений водно-химического режима теплоносителя реактора и радиационного загрязнения поверхностей каналов и прочего оборудования применяются специальные герметичные упаковки, предотвращающие попадание облучаемых материалов в теплоноситель и на оборудование. Устройство герметичных упаковок представлено на рисунке 13.

Обычно применяются алюминиевые герметичные упаковки типа 13.1, изготовленные из прокатанных и отожженных труб марки АД 1. Упаковки этого типа плотно прилегают к облучаемым образцам, что обеспечивает эффективный отвод тепла при радиационном разогреве. Упаковки типа I можно применять только при облучении материалов с низкой химической активностью, так, чтобы в процессе облучения не произошло нарушение алюминиевой оболочки толщиной $\sim 0,2$ мм.

По условиям технического задания, образцы исследуемых сталей облучены следующими флюенсами быстрых нейтронов, $E_n \geq 0,1$ МэВ: 10^{18} , 10^{19} и 5×10^{19} см⁻². Неравномерность плотности потока быстрых нейтронов по высоте активной зоны не превышает 5% в диапазоне ± 60 мм от центра активной зоны, то есть плотность потока нейтронов в этой области практически равномерна. Для обеспечения равномерности плотности потока нейтронов

при облучении образцов, высота набора облучаемых упаковок с образцами не превышает 120 мм., а центр набора устанавливается против центра активной зоны изменением длины упора, рисунок 12. Исследования образцов будут начаты после полугодовой выдержки для снижения уровня наведённой радиоактивности образцов.

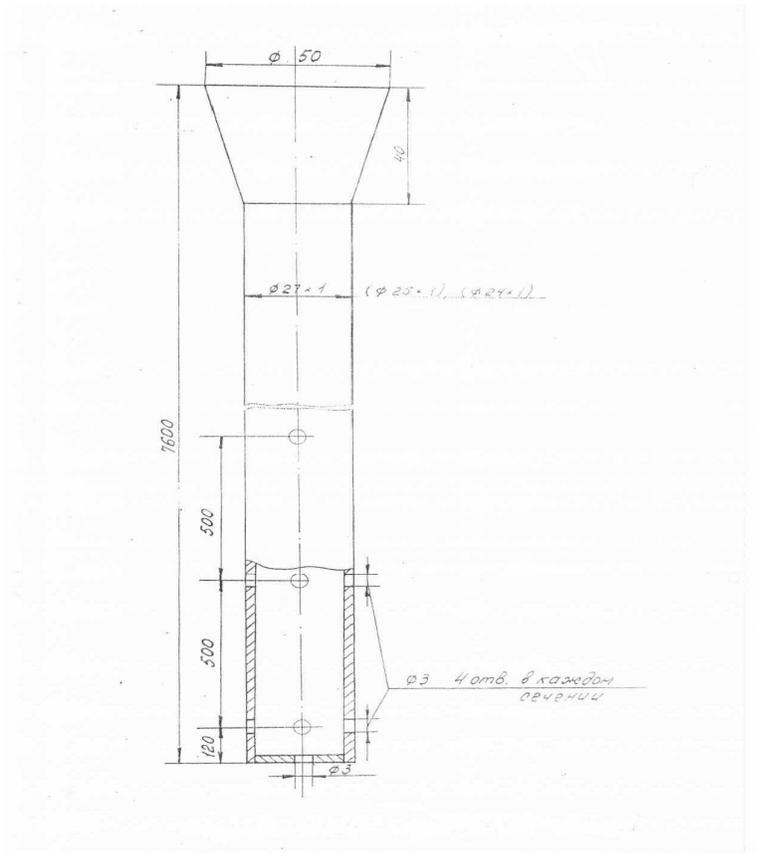


Рисунок 11. Конструкция «мокрого» облучательного канала

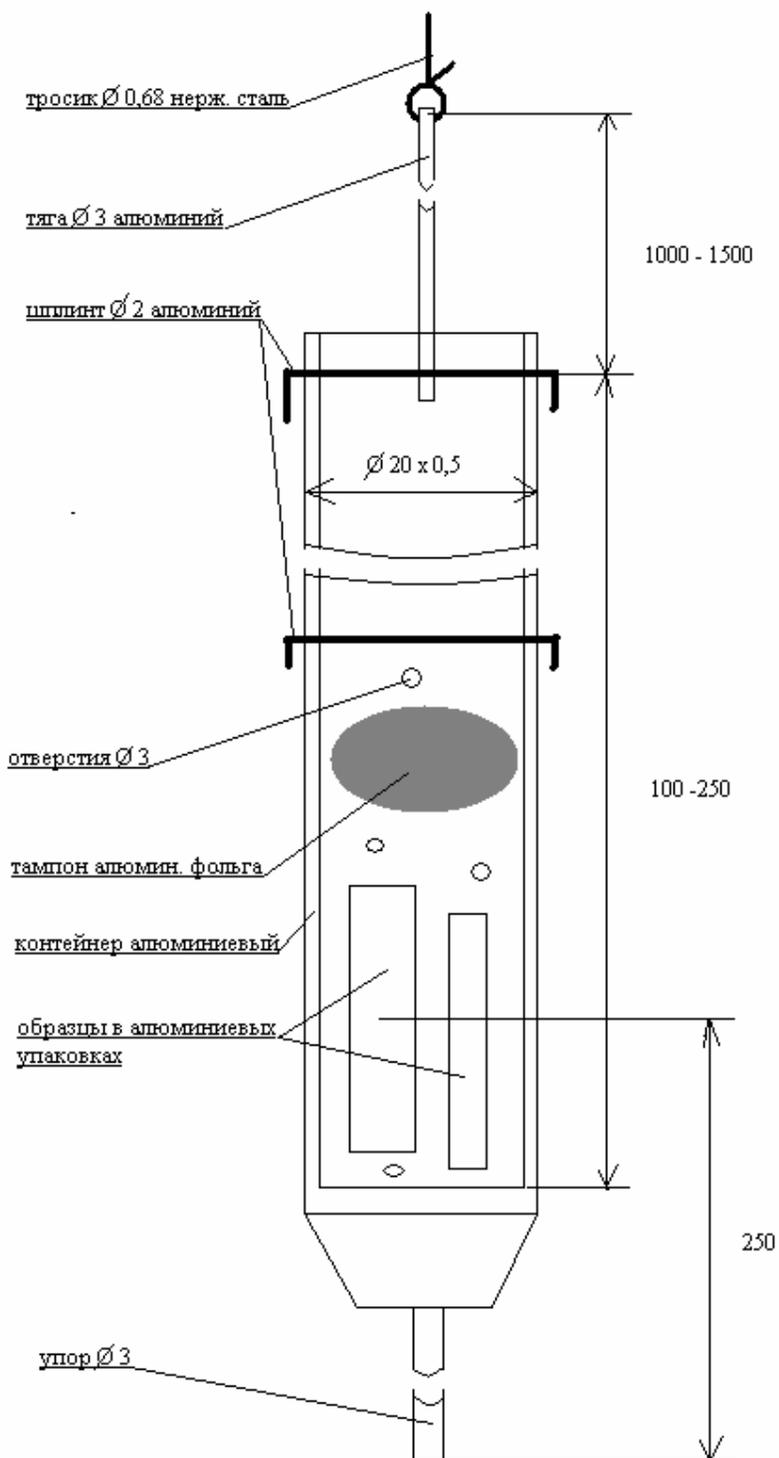
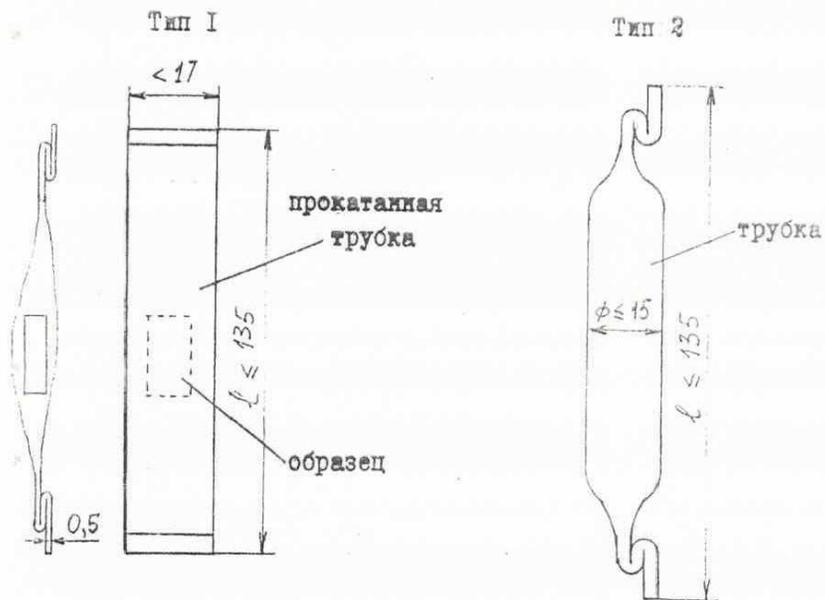


Рисунок 12. Устройство ампулы для облучения образцов в «мокрое» канале.

Материал: алюминий АД1.



Материал: кварцевое стекло.

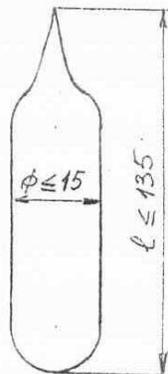


Рисунок 13. Устройство герметичных упаковок

3 Подготовка промежуточных публикаций по результатам исследований

Государственный контракт заключен 12 мая 2011 года. Согласно правилам Дирекции ФЦНТП в число публикаций могут быть включены только статьи, полученные редакциями начиная с апреля 2011 года. Ниже приведен список 10 подготовленных, направленных в редакции реферируемых журналов и принятых в печать статей, удовлетворяющих этому формальному признаку.

3.1 Статьи, принятые в печать:

3.1.1 С.Г.Богданов, Е.Г.Герасимов, Ю.Н.Скрябин, Е.А.Шерстобитова, В.Г.Сиколенко, Р.Шраудер, А.Н.Пирогов. Индуцированный внешним полем магнитный переход «соизмеримая — несоизмеримая фазы» в TbNi₅//ФММ, 2012.

3.1.2 А.П.Вохмянин, А.С.Грицай, В.М.Рыжковский. Симметричный анализ магнитной структуры Mn₃ Sb// ФММ, 2012.

3.1.3 В.И.Воронин, И.Ф.Бергер, Б.Н.Гощицкий. Структурные изменения в модельном сплаве Fe₆₂ Ni₃₅ Ti₃ после облучения быстрыми нейтронами и изохронных температурных отжигов//ФММ, 2012.

3.1.4 А.Е.Карькин, Т.Вольф, А.Н.Васильев, О.С.Волкова, Б.Н.Гощицкий. Влияние нейтронного облучения на свойства сверхпроводящего и нормального состояний FeSe// ФММ, 2012.

3.1.5 А.Е.Карькин, А.Н.Титов, Е.Г.Шкварина, А.А.Титов, Б.Н.Гощицкий. Синтез, выращивание монокристаллов и сверхпроводящие свойства системы Fe-Se// ФММ, 2012.

3.1.6 А.Е.Теплых, Ю.Г.Чукалкин, С.Г.Богданов, Ю.Н.Скрябин, Н.В.Кудреватых, А.В. Андреев, А.С.Волегов, А.И.Козлов, Е.Чой, А.Н.Пирогов. Радиационно-аморфизованное состояние быстрозакаленных сплавов R₁₂Fe₈₂B₆ (R = Nd, Er)// ФММ, 2012э

3.1.7 Ю.Г.Чукалкин. Влияние легирования ионами гадолиния на магнитные свойства радиационно- аморфизируемых оксидов системы Y_{3-x}Gd_xFe₅O₁₂// ФММ, 2012.

3.1.8 В.В.Сагарадзе, К.А.Козлов, Н.В.Катаева, А.В.Литвинов, В.А.Шабашов. Сравнительный анализ кинетики растворения оксидов Y₂O₃ и Fe₂O₃ в матрице железа при механическом легировании// ФММ, 2012.

3.1.9 Э.З.Валиев, В.А.Казанцев. Особенности магнитокалорического эффекта в ферромагнетиках La(Fe_xSi_{1-x})₁₃// ЖЭТФ, 2011.

3.1.10 В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, Т.П.Суркова, В.Д.Пархоменко. Неоднородные деформации решетки в кристалле Zn_{0,99}Cd_{0,01}Se// ФТТ., 2011.

До завершения 2-го этапа Госконтракта (14 декабря 2011 года) планируется отправка в печать ещё трёх статей.

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 втором этапе работ «Исследование свойств необлучённых материалов, предусмотренных тематикой Проекта (продолжение). Облучение образцов» было запланировано провести:

1. Исследования физических свойств материалов в исходном (не облучённом) состоянии.
2. Облучение синтезированных образцов быстрыми нейтронами и гамма-квантами реактора ИВВ-2М.
3. Подготовку промежуточных публикаций по результатам исследований.

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

1. Методом дифракции тепловых нейтронов впервые исследовано структурное состояние кубических монокристаллов $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_{(1-x)}Se_x$ ($x=0; 0.02$) полученных методом химического транспорта. Обнаружено, что дифракционные картины кристалла $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S$ содержат области диффузного рассеяния с волновым вектором $q = (1/3, 1/3, 0) 2\pi/a$.
2. Установлено, что процедура быстрого охлаждения сплава $Tb_{0.1}La_{0.9}Mn_2Si_2$, синтезированного методом быстрого охлаждения, вызывает сильный рост коэрцитивной силы: при 80 К быстрозакаленный сплав имеет величину коэрцитивной силы 6 кЭ, тогда

- как в исходном сплаве она не превышала 0.01 кЭ. Показано, что при 80 К c -компоненты магнитного момента Mn ионов упорядочены ферромагнитно в отличие от антиферромагнитного упорядочения в исходном сплаве, что связано с увеличением расстояния между магнитными ионами в слое d_L , при этом d_L становится больше, чем критическое значение d_L^{cr} , при котором в соединениях типа (RE)Mn₂Si₂, где RE — редкоземельный ион, как известно, происходит смена знака обменного взаимодействия между слоями магнитных ионов, а не внутри слоя. По-видимому, возникновение ферромагнитного порядка вдоль c -оси ответственно за сильный рост коэрцитивной силы.
3. Экспериментально установлено, что в монокристалле Tb_{0.3}Er_{0.7}Ni₅ - системе с конкурирующей анизотропией «легкая ось – легкая плоскость» (Изинг - XY связь), имеющей температуру упорядочения XY подсистемы ниже точки Кюри изинговых спинов, осуществляется только один фазовый переход. В случае, когда имеет место обратное соотношение температур этих подсистем, то, как нами было показано ранее, экспериментально наблюдается два фазовых перехода второго рода, как это должно быть вблизи тетракритической точки.
 4. Впервые установлено, что магнитное состояние редкоземельных интерметаллидов Tb₅Pd₂ и Ho₅Pd₂ является кластерным стеклом. Данный факт является особенно важным для понимания магнитотепловых свойств соединений R₅Pd₂ и объяснения гигантского магнитокалорического эффекта для соединения Ho₅Pd₂.
 5. Исследовано влияние облучения быстрыми нейтронами, на свойства нормального и сверхпроводящего состояний поликристаллических образцов железо-селен с номинальным составом FeSe_{0.963} в интервале флюенсов быстрых нейтронов от $5 \cdot 10^{18}$ до $1.25 \cdot 10^{20}$ см⁻² при температуре облучения $T_{irr} \approx (50 \pm 10)^\circ\text{C}$. Облучение приводит к относительно небольшим изменениям температуры сверхпроводящего перехода T_c , наклона второго критического поля dH_{c2}/dT и электросопротивления ρ , что связывается с относительно низкой, достижимой при данной температуре облучения, концентрацией радиационных дефектов в соединении FeSe.
 6. Методом структурной нейтронографии установлено, что старение сплава Fe₆₂Ni₃₅Ti₃ при температуре 650°C в течение 30 минут сопровождается выделением мелкодисперсной γ' -фазы Ni₃Ti. При облучении быстрыми нейтронами протекают 2 процесса: создание радиационных дефектов и выделение γ' - фазы Ni₃Ti. На начальном этапе облучения увеличивается как концентрация, так и размер выделений, и, соответственно, возрастают микронапряжения в матрице Fe-Ni-Ti. При этом преимущественное влияние на уменьшение параметра решётки матрицы оказывает выход титана из объема ГЦК фазы. При максимальном флюенсе $\Phi = 5 \times 10^{20}$ н/см² преобладает влияние радиационных дефектов на состояние решетки матрицы, что приводит к увеличению параметра

решетки матрицы и величины микронапряжений. При изохронных отжигах образца $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{35}\text{Ti}_3$, облучённого флюенсом быстрых нейтронов 10^{20} н/см², наблюдаются обратные процессы: вначале до 500⁰С – падение параметра решётки и уменьшение микронапряжений из-за отжига радиационных дефектов, затем рост параметра решётки при частичном растворении выделений γ' - Ni_3Ti фазы с образованием тройного твердого раствора Fe-Ni-Ti, сопровождающегося исчезновением микронапряжений.

7. Показано, что учет изменения энтропии решетки уменьшает величину магнитокалорического эффекта и позволяет удовлетворительно объяснить эксперимент для ферромагнетиков $\text{La}(\text{Fe}_{0.86}\text{Si}_{0.14})_{13}$ и $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$.
8. Магнитными и рентгеновскими методами изучены структурное состояние и магнитные свойства системы оксидов со структурой граната $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.75, 1.5$) при аморфизации путем облучения быстрыми нейтронами. Установлено, что частичное замещение диамагнитных ионов иттрия на парамагнитные ионы гадолиния радикальным образом изменяет поведение магнитного момента гранатов при их постепенной аморфизации.
9. Проведено облучение образцов конструкционных реакторных сталей ЭК-181, ЧС-139, модельных сплавов $\text{Fe}_{85.8}\text{C}_{0.2}\text{Cr}_{12}\text{W}_2$ и $\text{Fe}_{77.8}\text{C}_{0.2}\text{Cr}_{12}\text{W}_2\text{Y}_2\text{TiO}_5$, твёрдых растворов $\text{F}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$, монокристаллов никеля, легированных добавками Fe-B и Fe-C, быстрыми нейтронами и гамма-квантами реактора ИВВ-2М.

По результатам проведенных научных исследований в 2011 году подготовлены, направлены в редакции реферируемых журналов и приняты в печать 10 статей и сделано 15 докладов на конференциях.

Список литературы

1. J. Leciejewicz, A. Szutula et al. Magnetic ordering in $\text{TbRh}_{2-x}\text{Ru}_x\text{Si}_2$ solid solution// JMMM, 1989, v. 82, p. 313.
2. I. Dincer, Y. Elerman, R. Theissmann, H. Ehrenberg, H. Fuess. Magnetic hardening of high-energy ball-milled nanocrystalline LaMn_2Si_2 // JMMM, 2008, v. 320, p. 364-367.
3. S. Fishman, A. Aharony. Phase diagrams and multicritical points in randomly mixed magnets. II. Ferromagnet-antiferromagnet alloys// Phys. Rev. B, 1979, v. 19, p. 3776-3787.
4. 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. $\text{Tb}_x\text{Er}_{1-x}\text{Ni}_5$ compounds: An ideal model system for competing Ising-XY anisotropy energies// Phys. Rev. B, 2009, v. 79, p. 17441-17449.
5. M.L. Fornasini, A. Palenzona. Crystal structure of the so-called $\text{R.E.}_5\text{Pd}_2$ compounds// J. Less. Common. Met., 1974, v. 38, p.77-82.
6. A. T. Ogielski. Dynamics of three-dimensional Ising spin glasses in thermal equilibrium// Phys. Rev. B, 1985, v. 32, p.7384-7398.
7. K. H. Fischer and J. Hertz. Spin Glasses. Chap. 8, Cambridge, 1991.
8. M. Klimczak, E. Talik, A. Winiarski, R. Troc. Magnetic properties of R_5Pd_2 -type (R = Tb, Dy, Ho, Er) compounds// J. of Alloys and Compounds, 2006, v. 423, p. 62-65.
9. T. Samanta, I. Das, S. Banerjee. Magnetocaloric effect in Ho_5Pd_2 : Evidence of large cooling power// Appl. Phys. Lett., 2007, v. 91, p. 082511-3.