

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

УДК 539.125.5
Г.р. № 01201168399
Инв. № 2319/4



ПОТВЕРЖДАЮ:

Директор Института,
академик РАН


В.В. Устинов

27 сентября 2012 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)»**

Шифр заявки «2011-1.8-518-003-045»
(заключительный)

Этап № 4: «Проведение дополнительных исследований.
Обобщение и оценка результатов исследований»
(Государственный контракт от «12» мая 2011 г. № 16.518.11.7032)

Научный руководитель,
чл.-корр. РАН



Б.Н.Гощицкий

« 27 » сентября 2012 г.

Екатеринбург 2012 г.

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы,
член-корр. РАН

 26.09.12

подпись, дата

Б.Н. Гощицкий
(Введение, заключение,
4.7, 5)

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

 26.09.12

подпись, дата

Ю.Н. Скрябин
(1, 2, 4, 4.3,
Приложение А)

Зав. лаб.,
к.ф.-м.н.

 26.09.2012

подпись, дата

В.И. Бобровский
(1, 3, 4)

ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.

 26.09.12

подпись, дата

С.Г. Богданов
(4.3, 4.7)

вед. научн. сотр.,
д.ф.-м.н.

 26.09.12

подпись, дата

Э.З. Валиев
(2.1, 4.5)

ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.

 26.09.12

подпись, дата

В.И. Воронин
(2.1, 4.1, 4.7)

ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.

 26.09.12

подпись, дата

А.П. Вохмянин
(4.4)

ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.

 26.09.2012

подпись, дата

А.Ф. Губкин
(4.5)

ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.

 26.09.12

подпись, дата

А.П. Дружков
(4.7)

вед. научн. сотр.,
д.ф.-м.н.

 26.09.12

подпись, дата

С.Ф. Дубинин
(4.2)

ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.

 26.09.12

подпись, дата

В.А. Казанцев
(4.4, 4.5)

вед. научн. сотр.,
д.ф.-м.н.

26.09.12

А.Е. Карькин
(4.6)

подпись, дата

ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.

26.09.12

К.А. Козлов
(4.6)

подпись, дата

ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.

26.09.12.

В.И. Максимов
(4.2)

подпись, дата

рук. отдела
к.ф.-м.н.

26.09.12

В.Д. Пархоменко
(4.3, 4.7)

подпись, дата

ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.

26.09.2012

А.Н. Пировов
(4.3, 4.4)

подпись, дата

Зав. лаб.,
д.т.н.

26.09.12

В.В. Сагардзе
(4.7)

подпись, дата

ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.

26.09.12

А.Е. Теплых
(4.3)

подпись, дата

вед. научн. сотр.,
д.ф.-м.н.

26.09.12

А.Н. Титов
(4.6)

подпись, дата

вед. научн. сотр.,
д.ф.-м.н.

26.09.2012

Ю.Г. Чукалкин
(4.1, 4.3)

подпись, дата

ст. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.

26.09.2012

Е.А. Шерстобитова
(2.2)

подпись, дата

мл. научн. сотр.,
к.ф.-м.н.

26.09.12

Е. Г. Шкварина
(Галиева)
(4.6)

подпись, дата

Нормоконтролер

26.09.2012

Н.А. Гоглева

Подпись, дата

РЕФЕРАТ

Отчет 148 с., 52 рис., 9 табл., 186 источников.

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 $(Me)_xFe_{2-\delta}Se_2$ ($T_c = 30K$, $Me=K,Rb,Cs,Tl$) 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:

В соответствии с Техническим заданием и Календарным планом были выполнены следующие работы:

1 Этап «Адаптация имеющихся методов и методик для исследований в рамках НИР, синтез материалов».

1.1 Синтез и аттестация образцов.

1.2 Проведение исследований физических свойств материалов в исходном (необлучённом) состоянии.

1.3. Проведение патентных исследований по теме «Механизмы структурно-фазовых изменений при радиационных воздействиях: исследование методом нейтронной дифракции и радиационного разупорядочения структурных особенностей и физических свойств наномодифицированных магнетиков, сверхпроводников, полупроводников и перспективных

конструкционных и функциональных материалов в исходном и облученном быстрыми нейтронами состояниях.

1.4. 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.

2 Этап «Исследование свойств необлучённых материалов, предусмотренных тематикой Проекта (продолжение). Облучение образцов».

2.1 Проведение исследований физических свойств материалов в исходном (не облучённом) состоянии.

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

2.3 Подготовка промежуточных публикаций по результатам исследований.

3 Этап «Проведение исследований облучённых образцов. Модернизация УСУ».

3.1 Проведение исследований физических свойств облучённых быстрыми нейтронами и гамма-квантами реактора ИВВ-2М материалов с использованием УСУ в рамках реализации мероприятий ФЦП.

3.2 Частичная модернизация вспомогательного оборудования УСУ.

4 Этап «Проведение дополнительных исследований. Обобщение и оценка результатов исследований».

4.1 Проведение дополнительных исследований с использованием УСУ. Анализ и обработка полученных результатов.

4.2 Подготовка итоговых публикаций по результатам исследований.

4.3. Обобщение, оценка результатов выполненной НИР и возможности их применения.

Краткие результаты комплексного изучения наномодифицированных магнетиков, сверхпроводников, полупроводников и перспективных конструкционных и функциональных материалов в исходном и облученном быстрыми нейтронами состояниях на 4 этапе:

- Впервые получены аргументы в пользу того, что в системе $Zn_{1-x}Ni_xO$ эволюционирует сверхструктура атомных смещений с волновыми векторами $q_1 = (1/6, 1/6, 0)2\pi/a_c$ и $q_2 = (1/3, 1/3, 0)2\pi/a_c$ ($a_c = 0,425nm$), которая корректно определяет симметрию локальных деформации в метастабильных кубических соединениях. Данные измерений магнитных свойств, полученные на поликристаллах $Zn_{1-x}Ni_xO$, указывают на то, что магнитный порядок данного соединения является неколлинеарным. При этом ферромагнитная компонента этой структуры ориентирована вдоль кристаллографического направления $[0; -1; 1]$, а антиферромагнитная компонента вдоль $[111]$. С уменьшением содержания ионов никеля в

системе температура магнитного перехода смещается в область низких температур. Для прояснения механизмов и тенденций изменения в магнитном порядке от антиферромагнетизма чистого оксида никеля NiO при замещении цинком необходимо проведение подробных исследований кристаллической и магнитной структур на монокристаллах рассматриваемой системы.

- В интервале температур 300 — 600 К проведены изохронные отжиги радиационно-аморфизованных сплавов $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ и $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$. Установлено, что отжиги сплава $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ сопровождаются почти полным восстановлением кристаллического и магнитного состояния. В случае сплава $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ значительная доля (до 20%) аморфной фазы сохраняется и после отжига при 600 К.
- Показано, что магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Tb}_x\text{Er}_{1-x}\text{Ni}_5$, построенная на основании нейтронографических данных, содержит трикритическую точку, а не тетракритическую, как предполагалось ранее на основании магнитных измерений. Если температура Кюри подсистемы с анизотропией типа «легкая плоскость» выше T_C подсистемы с анизотропией «легкая ось», то происходят два фазовых перехода. Если имеет место обратное соотношение между этими температурами, то происходит только высокотемпературный фазовый переход.
- Показано, что нейтронографический эксперимент подтвердил результаты магнитных измерений и однозначно указал на отсутствие дальнего магнитного порядка в соединениях R_5Pd_2 . Кроме того, в эксперименте было подтверждено существование кластеров с ближним антиферромагнитным порядком во всём интервале температур $T < T_C$.
- Получены новые научные данные о радиационных эффектах в ферритных и мартенситных (в том числе, дисперсно-упрочненных оксидами) сталях: о кристаллической структуре, фазовом составе и внутренних микронапряжениях в исходном (необлучённом) и облучённом разными флюенсами быстрых нейтронов образцов чистого ($\rho_{300\text{ К}} / \rho_{4.2\text{ К}} \sim 300$) никеля и никеля, легированного бором и углеродом, в условиях радиационного (нейтроны и электроны) и деформационного воздействий.

Краткие итоговые результаты НИР:

- 1 Методом нейтронной и рентгеновской дифракции определены структурные параметры (периоды решетки, коэффициенты заполнения кристаллографических позиций ионами, координаты ионов в элементарной ячейке, парциальные тепловые факторы Дебая-Валлера) образцов марганец-литиевого фосфата, допированных ванадием $\text{LiMnP}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0.05; 0.10; 0.15$). Установлено, что во всех легированных образцах ионы ванадия локализуются исключительно в $(4c_2)$ - позициях, т.е. замещают только ионы фосфора. Установлено, что по

мере увеличения концентрации ванадия резко возрастают тепловые смещения ионов лития, достигая при $x = 0.15$ величин близких к критической величине смещения, когда разрушается трансляционная симметрия кристалла. Иными словами, в этом легированном образце литиевая подрешетка при комнатной температуре как бы «плавится». Безусловно, этот эффект должен существенно сказаться на диффузионной подвижности ионов лития. Методом нейтронной дифракции показано, что во всех образцах реализуется четко выраженный дальний антиферромагнитный порядок с волновым вектором $\mathbf{k} = 2\pi/b (010)$ и температурой Нееля 34.5 К. Установлено, что легирование ионами ванадия практически не влияет на характер магнитного упорядочения в $\text{LiMnP}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_4$. Магнитными методами обнаружена термомагнитная необратимость намагниченности, которая, по-видимому, обусловлена существованием доменной структуры в исследуемом антиферромагнетике и ее трансформацией в однодоменную конфигурацию. Установлено, что выше температуры Нееля в исследуемых образцах существуют антиферро- и ферромагнитные спиновые корреляции. Анализ показывает, что их возникновение предопределено значительной структурной анизотропией, характерной для структуры оливина, и, как следствие, возникновением анизотропии обменных взаимодействий. Установлено, что облучение быстрыми нейтронами приводит к образованию двухфазного состояния: аморфного и кристаллического, близкого к исходному. Образование аморфной фазы является, по-видимому, следствием статистического перераспределения катионов с существенно различающимися ионными радиусами по неэквивалентным кристаллографическим позициям при облучении. Наблюдаемые структурные изменения приводят к разрушению дальнего магнитного порядка в облученном образце.

2. Обнаружено, что структурное состояние кубических кристаллов $\text{ZnS}(\text{Se}):\text{Co}$ (несмотря на формальную не относимость ионов Co^{2+} к ян-теллеровским в данной модификации указанных соединений) является пространственно неоднородным. При этом средний размер структурной неоднородности при 300К, индуцированной в кристалле ионами кобальта, составляет около десяти нанометров, то есть существенно превышает величину постоянной решетки халькогенидов цинка. Основной особенностью обнаруженного в данной работе эффекта диффузного рассеяния является ход его температурной зависимости, а именно, то, что этот эффект уменьшается по мере охлаждения кристаллов. Структурное состояние кристалла $\text{Zn}_{0.99}\text{Cd}_{0.01}\text{Se}$ также является пространственно неоднородным, деформированные микрообласти имеют сферически симметричную форму, геометрические размеры которой сохраняются в интервале 78К -300К, средний размер структурной неоднородности составляет 5.5nm. Обнаруженные свойства отличаются от ранее полученных данных на легированных 3d-элементами – Ni^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} – соединениях цинк-селен. В свете представленной

информации видится полезным приготовление образцов-монокристаллов с одновременным легированием в полупроводниковую матрицу $3d$ - ионов разного сорта для последующего исследования тонких особенностей их структурных и магнитных свойств. Эффекты, обусловленные поперечными и продольными локальными деформациями в системе кубических кристаллов $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_ySe_{1-y}$, свидетельствуют о двух сосуществующих типах нестабильности кристаллической решетки для данных кристаллов. Обусловленные ими локальные деформации существенно зависят от состава кристалла. При преобладании серы в составе соединений ведущую роль в формировании нанодеформаций играет неустойчивость решётки по отношению к тенденции образования политипов, на фоне которой эффекты нестабильности, обусловленные только внедрёнными $3d$ -ионами железа, выражены слабее. Полученная информация позволяет поставить вопрос относительно использования политипии как фактора, с помощью которого было бы возможным упорядочивать магнитоактивные ионы примеси в кристаллической структуре образцов рассматриваемого типа. Для выявления механизмов совместного влияния факторов политипии и эффектов самоорганизации в кристаллической решётке легированных магнитными ионами полупроводников II-VI на формирование тенденций к образованию сверхструктур необходимо проведение структурных исследований монокристаллов соединений II-VI, являющихся в высокой степени полиморфными материалами, с концентрацией магнитоактивной примеси, близкой к естественному пределу растворимости. В ряду $ZnTe$, $ZnSe$, ZnS реакция кристаллической решётки на возмущение со стороны внедрённого $3d$ - иона ослабевает. Таким образом, для соединений II-VI с одним и тем же катионом, чем выше порядковый номер халькогена в периодической системе, тем ярче должны быть выражены эффекты самоорганизации кристаллической решётки при легировании магнитоактивной примесью. Впервые получены сильные аргументы в пользу того, что в системе $Zn_{1-x}Ni_xO$ эволюционирует сверхструктура атомных смещений с волновыми векторами $q_1 = (1/6, 1/6, 0)2\pi/a_c$ и $q_2 = (1/3, 1/3, 0) 2\pi/a_c$ ($a_c = 0,425nm$), которая корректно определяет симметрию локальных деформации в метастабильных кубических соединениях. Данные измерений магнитных свойств, полученные на поликристаллах $Zn_{1-x}Ni_xO$ указывают на то, что магнитный порядок данного соединения является неколлинеарным. Ферромагнитная компонента этой структуры ориентирована вдоль кристаллографического направления $[0\bar{1}1]$, а антиферромагнитная компонента вдоль $[111]$. С уменьшением содержания ионов никеля в системе температура магнитного перехода смещается в область низких температур. Для прояснения механизмов и тенденций изменения в магнитном порядке от антиферромагнетизма чистого оксида никеля NiO при замещении цинком необходимо проведение подробных исследований кристаллической и магнитной структур на монокристаллах рассматриваемой системы.

- 3 Методом спиннингования расплава получены БЗС $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ и $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$. С помощью измерений намагниченности и дифракции нейтронов изучены структурное и магнитное состояния этих сплавов до и после облучения быстрыми нейтронами. До облучения БЗС $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ и $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ имели, главным образом, кристаллическую фазу со структурой типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (пространственная группа группа $P4_2/mnm$). Определенные нами значения структурных и магнитных параметров для этих БЗС близки к приведенным в литературе для сплавов, полученных традиционным методом. Из расчета зависимостей дифференциального сечения рассеяния нейтронов от переданного импульса в приближении модели случайного распределения вещества однородной плотности получено, что частицы БЗС $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ имеют два характерных размера: малые частицы с размером $l_1=40\cdot 10^{-1}$ нм и большие частицы с размером $l_2=100\cdot 10^{-1}$ нм. В БЗС $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ также имеются большие частицы $l=110\cdot 10^{-1}$ нм, и, по-видимому, есть частицы с полидисперсным распределением по размерам. Облучение БЗС $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ и $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ быстрыми нейтронами флюенсом $1.2\cdot 10^{20}$ н/см² сопровождается переходом от кристаллического состояния к полностью аморфному состоянию. При 5 К величины намагниченности аморфных БЗС $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ и $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$, измеренные в поле 2 Тл, близки к соответствующим значениям намагниченности образцов в кристаллическом состоянии, но коэрцитивная сила уменьшается, почти, на два порядка. Путем Фурье-преобразования из экспериментальных данных восстановлена функция магнитного распределения, характеризующая пространственное распределение магнитоактивных атомов и взаимной ориентации их магнитных моментов в аморфном $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Локальная магнитная структура аморфного интерметаллида в общих чертах подобна ферромагнитной структуре кристаллического $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Аморфизация БЗС приводит к сильному понижению температуры Кюри и коэрцитивной силы: величина T_C в аморфном $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}$ ниже, чем в кристаллическом образце на 100 К. Еще более значительное (на 200 К) падение T_C наблюдается в $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$. Эффект уменьшения величины T_C при аморфизации можно объяснить наличием в облученных сплавах антиферромагнитных Fe-Fe взаимодействий. Уменьшение почти до нуля магнитной анизотропии в аморфном состоянии сплава позволяет достигнуть высокой степени текстуры нанозерен сплава.
- 4 Проведенное нейтронографическое исследование соединений $\text{Tb}_x\text{Er}_{1-x}\text{Ni}_5$ позволяет сделать следующие выводы о магнитной структуре этих соединений и особенностях фазовых переходов в составах, близких к мультикритической точке. Соединение TbNi_5 имеет модулированную структуру, с взаимнопараллельными направлениями ферромагнитной и модулированной компонент магнитного момента Tb иона. Магнитное состояние соединения TbNi_5 очень чувствительно к внешнему магнитному полю: модулированная магнитная структура трансформируется в ферромагнитную структуру уже в поле 0.4 Тл. Из-за высокой

чувствительности к внешнему полю применение магнитных методов для изучения магнитных свойств $TbNi_5$ неэффективно. Поляризация нейтронного пучка, прошедшего через монокристалл $TbNi_5$ при 8-10 К, сильно изменяется, что указывает на перестройку магнитного состояния кристалла при переходе несоизмеримая структура – «lock-in» магнитная структура. Магнитная фазовая диаграмма системы $Tb_xEr_{1-x}Ni_5$, построенная на основании нейтронографических данных содержит трикритическую точку, а не тетракритическую, как предполагалось на основании магнитных измерений. Если температура Кюри подсистемы с анизотропией типа «легкая плоскость» выше T_C подсистемы с анизотропией «легкая ось», то происходят два фазовых перехода. Если имеет место обратное соотношение между этими температурами, то происходит только высокотемпературный фазовый переход. Свойство соединения $TbNi_5$ переходить в ферромагнитное состояние под действием небольшого внешнего поля и сохранение ферромагнитного состояния при выключении поля позволяет думать, что это свойство может быть использовано в системах магнитной записи.

- 5 Проведено детальное исследование магнитных свойств бинарного интерметаллида Tb_5Pd_2 помощью комплексных DC магнитных измерений на поликристаллическом образце в широком интервале полей и температур. Анализ данных высокотемпературной DC-восприимчивости показал, что корреляции ближнего магнитного порядка в магнитной подсистеме Tb_5Pd_2 существуют вплоть до комнатной температуры. Показано, что магнитное состояние соединения Tb_5Pd_2 является сложным неравновесным состоянием стекольного типа с фрустрацией ФМ и АФМ обменных взаимодействий. Нейтронографический эксперимент подтвердил результаты магнитных измерений и однозначно указал на отсутствие дальнего магнитного порядка в соединениях R_5Pd_2 . Кроме того, в эксперименте было подтверждено существование кластеров с ближним антиферромагнитным порядком во всём интервале температур $T < T_C$.
- 6 Показано, что облучение быстрыми нейтронами является эффективным методом создания немагнитных центров рассеяния электронов в широкой области их концентраций без существенных изменений зонной структуры; в соединениях $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ ($x = 0.2$), $CaFe_{2-x}Co_xAs_2$ ($x = 0.2$), $FeSe$, $Lu_2Fe_3Si_5$, $LaPt_4Ge_{12}$ и $Sc_5Ir_4Si_{10}$ облучение приводит к полному подавлению сверхпроводимости; скорость уменьшения T_c значительно (в ~ 5 раз) меньше, чем это следует из модели Абрикосова-Горькова; в Mo_3Al_2C наблюдается значительное уменьшения T_c , что свидетельствует о необычном (не электрон-фононном) механизме спаривания в этом соединении.
- 7 Разработан метод получения сведений об анизотропных микронапряжениях в аустенитной стали ЧС68 х.д из данных по рассеянию тепловых нейтронов. Выявлено наличие большой степени текстурованности исходных оболочек ТВЭЛов. Установлено падение уровня

текстурованности при облучении быстрыми нейтронами при достаточно высоких температурах из-за процессов перекристаллизации. Определена анизотропия микронапряжений и ее изменение в оболочках ТВЭЛов в процессе эксплуатации реактора. Выявлено определяющее влияние температуры облучения на структурное состояние оболочек ТВЭЛов. Получены новые научные данные о радиационных эффектах в ферритных и мартенситных (в том числе дисперсно-упрочненных оксидами) сталях: о кристаллической структуре, фазовом составе и внутренних микронапряжениях в исходном (необлучённом) и облучённом разными флюенсами быстрых нейтронов чистого (ρ_{300} К / $\rho_{4.2}$ К \sim 300) и легированного бором и углеродом никеля; приготовленного вакуумной плавкой модельного сплава состава Fe62Ni35Ti3; аустенитной стали ЧС68 х.д. производства ОАО «Машиностроительный завод»; аустенитной стали ЧС68 х.д. производства ОАО «Первоуральский новотрубный завод».

Услуги, предоставленные организациям-пользователям:

- Выполнено облучение образцов феррито-мартенситных и аустенитных радиационноустойчивых реакторных сталей нейтронами на исследовательском реакторе ИВВ-4М с целью: моделирования процесса порообразования и изучения структуры плотных каскадов атомных смещений; проведения сравнительного анализа дефектной структуры исследуемых материалов, формируемой в ходе облучения тяжелыми ионами инертных газов и реакторными нейтронами; установления системы критериев подобия для создания научно обоснованных экспресс-методик моделирования радиационной стойкости реакторных материалов с использованием пучков ускоренных ионов.
- Проведено нейтронографическое исследование кристаллической структуры и фазового перехода сплавов, облучённых быстрыми нейтронами, с целью выявления особенностей радиационноин-дуцированного состояния. Показано, что в сплавах системы Ni₃Mn–Ni₃Al реализуется изоморфный концентрационный переход в рамках ГЦК-решетки, упорядоченной по типу L1₂. Определены концентрационные зависимости параметров ближнего и дальнего порядка и средние размеры антифазных доменов в данных сплавах.
- Проведено нейтронографическое исследование кристаллической структуры и фазового перехода в твёрдых электролитах RbMeO₂ (Me=Al,Fe,Ga) в широкой температурной области с целью выявления корреляции структура – свойства (проводимость) и получения дополнительной информации об их высокой проводимости.

СОДЕРЖАНИЕ

| | Стр. |
|---|------|
| ВВЕДЕНИЕ | 10 |
| 1 Результаты, полученные на предыдущих этапах выполнения Государственного контракта | 24 |
| 2 Проведение дополнительных исследований с использованием УСУ. Анализ и обработка полученных результатов | 32 |
| 2.1 Магнитные особенности полупроводниковых соединений типа A^2B^6 , легированные 3d-ионами ($Zn_{1-x}Fe_xSe$, $Zn_{1-x}Ni_xO$, $Zn_{1-x}Co_xS$) | 32 |
| 2.2 Структурное и магнитное состояние радиационно-аморфизованных сплавов $Nd_2Fe_{14}B$ и $Er_2Fe_{14}B$ | 32 |
| 2.3 Особенности магнитных фазовых переходов вблизи мультикритической точки в системе соединений $Tb_xEr_{1-x}Ni_5$ | 32 |
| 2.4 Магнитное состояние и магнитотепловые свойства в системе редкоземельных интерметаллидов R_5Pd_2 с высокой степенью фрустрации в магнитной подсистеме | 33 |
| 2.5 Радиационные эффекты в ферритных и мартенситных (в том числе дисперсно-упрочненных оксидами) сталях | 33 |
| 2.6 Спин-переориентационный фазовый переход в соединении $Er_2Fe_{17}N_{2.18}$ | 34 |
| 2.7 Исследования влияния гидрирования на структуру и магнитные свойства соединений $ErFe_2H_{3.1}$ и $ErFe_2D_{3.1}$ | 35 |
| 3 Подготовка итоговых публикаций по результатам исследований | 39 |
| 4 Обобщение, оценка результатов выполненной НИР и возможности их применения | 42 |
| 4.1 Эволюция физико-химических и функциональных свойств перспективных электродных материалов на основе металлофосфатов лития, стимулированной легированием и структурным разупорядочением | 42 |
| 4.2 Магнитные особенности полупроводниковых соединений типа A^2B^6 , легированные 3d-ионами ($Zn_{1-x}Fe_xSe$, $Zn_{1-x}Ni_xO$, $Zn_{1-x}Co_xS$) | 58 |
| 4.3 Структурное и магнитное состояние радиационно-аморфизованных сплавов $Nd_2Fe_{14}B$ и $Er_2Fe_{14}B$ | 72 |
| 4.4 Особенности магнитных фазовых переходов вблизи мультикритической точки в системе соединений $Tb_xEr_{1-x}Ni_5$ | 83 |
| 4.5 Магнитное состояние и магнитотепловые свойства в системе редкоземельных интерметаллидов R_5Pd_2 с высокой степенью фрустрации в магнитной подсистеме | 92 |
| 4.6 Электронные свойства Fe- и Cu-содержащих высокотемпературных сверхпроводников и других сверхпроводящих систем с аномальным типом спаривания | 105 |
| 4.7 Радиационные эффекты в ферритных и мартенситных (в том числе дисперсно-упрочненных оксидами) сталях | 112 |
| 4.8 Итоговые результаты НИР | 122 |
| 5 Сведения о закупке оборудования | 128 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 129 |
| Список использованных источников | 134 |

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 |
| λ | - длина волны нейтронов |

ВВЕДЕНИЕ

Исследовательский атомный реактор ИВВ-2М (г. Заречный Свердловской обл.) является единственным в Урало-Сибирском регионе, на котором 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 2007-2013 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 общезфизическими методами была 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.

Проведенные исследования необходимы для разработки новых радиационно-стойких конструкционных материалов для ядерной и термоядерной энергетики, развития технологии наноматериалов, создания материалов для спинтроники, оптоэлектроники, устройств магнитной записи, магнитокриогенной техники.

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

В соответствии с Техническим заданием и Календарным планом были выполнены следующие работы:

1 Этап «Адаптация имеющихся методов и методик для исследований в рамках НИР, синтез материалов».

1.1 Синтез и аттестация образцов.

1.2 Проведение исследований физических свойств материалов в исходном (необлучённом) состоянии.

1.3. Проведение патентных исследований по теме «Механизмы структурно-фазовых изменений при радиационных воздействиях: исследование методом нейтронной дифракции и радиационного разупорядочения структурных особенностей и физических свойств наномодифицированных магнетиков, сверхпроводников, полупроводников и перспективных конструкционных и функциональных материалов в исходном и облученном быстрыми нейтронами состояниях.

1.4. 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.

2 Этап «Исследование свойств необлучённых материалов, предусмотренных тематикой Проекта (продолжение). Облучение образцов».

2.1 Проведение исследований физических свойств материалов в исходном (не облучённом) состоянии.

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

2.3 Подготовка промежуточных публикаций по результатам исследований.

3 Этап «Проведение исследований облучённых образцов. Модернизация УСУ».

3.1 Проведение исследований физических свойств облучённых быстрыми нейтронами и гамма-квантами реактора ИВВ-2М материалов с использованием УСУ в рамках реализации мероприятий ФЦП.

3.2 Частичная модернизация вспомогательного оборудования УСУ.

4 Этап «Проведение дополнительных исследований. Обобщение и оценка результатов исследований».

4.1 Проведение дополнительных исследований с использованием УСУ. Анализ и обработка полученных результатов.

4.2 Подготовка итоговых публикаций по результатам исследований.

4.3. Обобщение, оценка результатов выполненной НИР и возможности их применения.

Краткие результаты комплексного изучения наномодифицированных магнетиков, сверхпроводников, полупроводников и перспективных конструкционных и функциональных материалов в исходном и облученном быстрыми нейтронами состояниях на 4 этапе:

- Впервые получены аргументы в пользу того, что в системе $Zn_{1-x}Ni_xO$ эволюционирует сверхструктура атомных смещений с волновыми векторами $q_1 = (1/6, 1/6, 0)2\pi/a_c$ и $q_2 = (1/3, 1/3, 0)2\pi/a_c$ ($a_c = 0,425nm$), которая корректно определяет симметрию локальных деформации в метастабильных кубических соединениях. Данные измерений магнитных свойств, полученные на поликристаллах $Zn_{1-x}Ni_xO$, указывают на то, что магнитный порядок данного соединения является неколлинеарным. При этом ферромагнитная компонента этой структуры ориентирована вдоль кристаллографического направления $[0; -1; 1]$, а антиферромагнитная компонента вдоль $[111]$. С уменьшением содержания ионов никеля в системе температура магнитного перехода смещается в область низких температур. Для прояснения механизмов и тенденций изменения в магнитном порядке от антиферромагнетизма чистого оксида никеля NiO при замещении цинком необходимо проведение подробных исследований кристаллической и магнитной структур на монокристаллах рассматриваемой системы.
- В интервале температур 300 — 600 К проведены изохронные отжиги радиационно-аморфизованных сплавов $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ и $Er_{12}Fe_{82}B_6$. Установлено, что отжиги сплава $Er_{12}Fe_{82}B_6$ сопровождаются почти полным восстановлением кристаллического и магнитного состояния. В случае сплава $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ значительная доля (до 20%) аморфной фазы сохраняется и после отжига при 600 К.
- Показано, что магнитная фазовая диаграмма системы $Tb_xEr_{1-x}Ni_5$, построенная на основании нейтронографических данных, содержит трикритическую точку, а не тетракритическую, как предполагалось ранее на основании магнитных измерений. Если температура Кюри подсистемы с анизотропией типа «легкая плоскость» выше T_C подсистемы с анизотропией «легкая ось», то происходят два фазовых перехода. Если имеет место обратное соотношение между этими температурами, то происходит только высокотемпературный фазовый переход.

- Показано, что нейтронографический эксперимент подтвердил результаты магнитных измерений и однозначно указал на отсутствие дальнего магнитного порядка в соединениях R_5Pd_2 . Кроме того, в эксперименте было подтверждено существование кластеров с ближним антиферромагнитным порядком во всём интервале температур $T < T_C$.
- Получены новые научные данные о радиационных эффектах в ферритных и мартенситных (в том числе, дисперсно-упрочнённых оксидами) сталях: о кристаллической структуре, фазовом составе и внутренних микронапряжениях в исходном (необлучённом) и облучённом разными флюенсами быстрых нейтронов образцов чистого ($\rho_{300\text{ К}} / \rho_{4.2\text{ К}} \sim 300$) никеля и никеля, легированного бором и углеродом, в условиях радиационного (нейтроны и электроны) и деформационного воздействий.

Краткие итоговые результаты НИР:

- 1 Методом нейтронной и рентгеновской дифракции определены структурные параметры (периоды решетки, коэффициенты заполнения кристаллографических позиций ионами, координаты ионов в элементарной ячейке, парциальные тепловые факторы Дебая-Валлера) образцов марганец-литиевого фосфата, допированных ванадием $LiMnP_{(1-x)}V_xO_4$ ($x = 0; 0.05; 0.10; 0.15$). Установлено, что во всех легированных образцах ионы ванадия локализуются исключительно в $(4c_2)$ -позициях, т.е. замещают только ионы фосфора. Установлено, что по мере увеличения концентрации ванадия резко возрастают тепловые смещения ионов лития, достигая при $x = 0.15$ величин близких к критической величине смещения, когда разрушается трансляционная симметрия кристалла. Иными словами, в этом легированном образце литиевая подрешетка при комнатной температуре как бы «плавится». Безусловно, этот эффект должен существенно сказаться на диффузионной подвижности ионов лития. Методом нейтронной дифракции показано, что во всех образцах реализуется четко выраженный дальний антиферромагнитный порядок с волновым вектором $\mathbf{k} = 2\pi/b (010)$ и температурой Нееля 34.5 К. Установлено, что легирование ионами ванадия практически не влияет на характер магнитного упорядочения в $LiMnP_{(1-x)}V_xO_4$. Магнитными методами обнаружена термомагнитная необратимость намагниченности, которая, по-видимому, обусловлена существованием доменной структуры в исследуемом антиферромагнетике и ее трансформацией в однодоменную конфигурацию. Установлено, что выше температуры Нееля в исследуемых образцах существуют антиферро- и ферромагнитные спиновые корреляции. Анализ показывает, что их возникновение предопределено значительной структурной анизотропией, характерной для структуры оливина, и, как следствие, возникновением анизотропии обменных взаимодействий. Установлено, что облучение быстрыми нейтронами приводит к образованию двухфазного

состояния: аморфного и кристаллического, близкого к исходному. Образование аморфной фазы является, по-видимому, следствием статистического перераспределения катионов с существенно различающимися ионными радиусами по неэквивалентным кристаллографическим позициям при облучении. Наблюдаемые структурные изменения приводят к разрушению дальнего магнитного порядка в облученном образце.

2. Обнаружено, что структурное состояние кубических кристаллов $ZnS(Se):Co$ (несмотря на формальную не относимость ионов Co^{2+} к ян-теллеровским в данной модификации указанных соединений) является пространственно неоднородным. При этом средний размер структурной неоднородности при 300К, индуцированной в кристалле ионами кобальта, составляет около десяти нанометров, то есть существенно превышает величину постоянной решетки халькогенидов цинка. Основной особенностью обнаруженного в данной работе эффекта диффузного рассеяния является ход его температурной зависимости, а именно, то, что этот эффект уменьшается по мере охлаждения кристаллов. Структурное состояние кристалла $Zn_{0.99}Cd_{0.01}Se$ также является пространственно неоднородным, деформированные микрообласти имеют сферически симметричную форму, геометрические размеры которой сохраняются в интервале 78К -300К, средний размер структурной неоднородности составляет 5.5nm. Обнаруженные свойства отличаются от ранее полученных данных на легированных 3d-элементами – Ni^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} – соединениях цинк-селен. В свете представленной информации видится полезным приготовление образцов-монокристаллов с одновременным легированием в полупроводниковую матрицу 3d-ионов разного сорта для последующего исследования тонких особенностей их структурных и магнитных свойств. Эффекты, обусловленные поперечными и продольными локальными деформациями в системе кубических кристаллов $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_ySe_{1-y}$, свидетельствуют о двух сосуществующих типах нестабильности кристаллической решетки для данных кристаллов. Обусловленные ими локальные деформации существенно зависят от состава кристалла. При преобладании серы в составе соединений ведущую роль в формировании нанодформаций играет неустойчивость решётки по отношению к тенденции образования политипов, на фоне которой эффекты нестабильности, обусловленные только внедрёнными 3d-ионами железа, выражены слабее. Полученная информация позволяет поставить вопрос относительно использования политипии как фактора, с помощью которого было бы возможным упорядочивать магнитоактивные ионы примеси в кристаллической структуре образцов рассматриваемого типа. Для выявления механизмов совместного влияния факторов политипии и эффектов самоорганизации в кристаллической решётке легированных магнитными ионами полупроводников II-VI на формирование тенденций к образованию сверхструктур необходимо проведение структурных исследований монокристаллов соединений II-VI, являющихся в высокой степени полиморфными материалами, с концентрацией

магнитоактивной примеси, близкой к естественному пределу растворимости. В ряду ZnTe, ZnSe, ZnS реакция кристаллической решётки на возмущение со стороны внедрённого $3d$ - иона ослабевает. Таким образом, для соединений II-VI с одним и тем же катионом, чем выше порядковый номер халькогена в периодической системе, тем ярче должны быть выражены эффекты самоорганизации кристаллической решётки при легировании магнитоактивной примесью. Впервые получены сильные аргументы в пользу того, что в системе $Zn_{1-x}Ni_xO$ эволюционирует сверхструктура атомных смещений с волновыми векторами $q_1 = (1/6, 1/6, 0)2\pi/a_c$ и $q_2 = (1/3, 1/3, 0) 2\pi/a_c$ ($a_c = 0,425nm$), которая корректно определяет симметрию локальных деформации в метастабильных кубических соединениях. Данные измерений магнитных свойств, полученные на поликристаллах $Zn_{1-x}Ni_xO$ указывают на то, что магнитный порядок данного соединения является неколлинеарным. Ферромагнитная компонента этой структуры ориентирована вдоль кристаллографического направления $[0\bar{1}1]$, а антиферромагнитная компонента вдоль $[111]$. С уменьшением содержания ионов никеля в системе температура магнитного перехода смещается в область низких температур. Для прояснения механизмов и тенденций изменения в магнитном порядке от антиферромагнетизма чистого оксида никеля NiO при замещении цинком необходимо проведение подробных исследований кристаллической и магнитной структур на монокристаллах рассматриваемой системы.

3 Методом спиннингования расплава получены БЗС $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ и $Er_{12}Fe_{82}B_6$. С помощью измерений намагниченности и дифракции нейтронов изучены структурное и магнитное состояния этих сплавов до и после облучения быстрыми нейтронами. До облучения БЗС $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ и $Er_{12}Fe_{82}B_6$ имели, главным образом, кристаллическую фазу со структурой типа $Nd_2Fe_{14}B$ (пространственная группа группа $P4_2/mnm$). Определенные нами значения структурных и магнитных параметров для этих БЗС близки к приведенным в литературе для сплавов, полученных традиционным методом. Из расчета зависимостей дифференциального сечения рассеяния нейтронов от переданного импульса в приближении модели случайного распределения вещества однородной плотности получено, что частицы БЗС $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ имеют два характерных размера: малые частицы с размером $l_1=40 \cdot 10^{-1}$ нм и большие частицы с размером $l_2=100 \cdot 10^{-1}$ нм. В БЗС $Er_{12}Fe_{82}B_6$ также имеются большие частицы $l=110 \cdot 10^{-1}$ нм, и, по-видимому, есть частицы с полидисперсным распределением по размерам. Облучение БЗС $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ и $Er_{12}Fe_{82}B_6$ быстрыми нейтронами флюенсом $1.2 \cdot 10^{20}$ н/см² сопровождается переходом от кристаллического состояния к полностью аморфному состоянию. При 5 К величины намагниченности аморфных БЗС $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ и $Er_{12}Fe_{82}B_6$, измеренные в поле 2 Тл, близки к соответствующим значениям намагниченности образцов в кристаллическом состоянии, но коэрцитивная сила уменьшается, почти, на два порядка. Путем Фурье-

преобразования из экспериментальных данных восстановлена функция магнитного распределения, характеризующая пространственное распределение магнитоактивных атомов и взаимной ориентации их магнитных моментов в аморфном $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Локальная магнитная структура аморфного интерметаллида в общих чертах подобна ферромагнитной структуре кристаллического $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Аморфизация БЗС приводит к сильному понижению температуры Кюри и коэрцитивной силы: величина T_C в аморфном $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}$ ниже, чем в кристаллическом образце на 100 К. Еще более значительное (на 200 К) падение T_C наблюдается в $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$. Эффект уменьшения величины T_C при аморфизации можно объяснить наличием в облученных сплавах антиферромагнитных Fe-Fe взаимодействий. Уменьшение почти до нуля магнитной анизотропии в аморфном состоянии сплава позволяет достигнуть высокой степени текстуры нанозерен сплава.

- 4 Проведенное нейтронографическое исследование соединений $\text{Tb}_x\text{Er}_{1-x}\text{Ni}_5$ позволяет сделать следующие выводы о магнитной структуре этих соединений и особенностях фазовых переходов в составах, близких к мультикритической точке. Соединение TbNi_5 имеет модулированную структуру, с взаимнопараллельными направлениями ферромагнитной и модулированной компонент магнитного момента Tb иона. Магнитное состояние соединения TbNi_5 очень чувствительно к внешнему магнитному полю: модулированная магнитная структура трансформируется в ферромагнитную структуру уже в поле 0.4 Тл. Из-за высокой чувствительности к внешнему полю применение магнитных методов для изучения магнитных свойств TbNi_5 неэффективно. Поляризация нейтронного пучка, прошедшего через монокристалл TbNi_5 при 8-10 К, сильно изменяется, что указывает на перестройку магнитного состояния кристалла при переходе несоизмеримая структура – «lock-in» магнитная структура. Магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Tb}_x\text{Er}_{1-x}\text{Ni}_5$, построенная на основании нейтронографических данных содержит трикритическую точку, а не тетракритическую, как предполагалось на основании магнитных измерений. Если температура Кюри подсистемы с анизотропией типа «легкая плоскость» выше T_C подсистемы с анизотропией «легкая ось», то происходят два фазовых перехода. Если имеет место обратное соотношение между этими температурами, то происходит только высокотемпературный фазовый переход. Свойство соединения TbNi_5 переходить в ферромагнитное состояние под действием небольшого внешнего поля и сохранение ферромагнитного состояния при выключении поля позволяет думать, что это свойство может быть использовано в системах магнитной записи.
- 5 Проведено детальное исследование магнитных свойств бинарного интерметаллида Tb_5Pd_2 помощью комплексных DC магнитных измерений на поликристаллическом образце в широком интервале полей и температур. Анализ данных высокотемпературной DC-восприимчивости показал, что корреляции ближнего магнитного порядка в магнитной подсистеме Tb_5Pd_2

существуют вплоть до комнатной температуры. Показано, что магнитное состояние соединения Tb_5Pd_2 является сложным неравновесным состоянием стекольного типа с фрустрацией ФМ и АФМ обменных взаимодействий. Нейтронографический эксперимент подтвердил результаты магнитных измерений и однозначно указал на отсутствие дальнего магнитного порядка в соединениях R_5Pd_2 . Кроме того, в эксперименте было подтверждено существование кластеров с ближним антиферромагнитным порядком во всём интервале температур $T < T_c$.

- 6 Показано, что облучение быстрыми нейтронами является эффективным методом создания немагнитных центров рассеяния электронов в широкой области их концентраций без существенных изменений зонной структуры; в соединениях $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ ($x = 0.2$), $CaFe_{2-x}Co_xAs_2$ ($x = 0.2$), $FeSe$, $Lu_2Fe_3Si_5$, $LaPt_4Ge_{12}$ и $Sc_5Ir_4Si_{10}$ облучение приводит к полному подавлению сверхпроводимости; скорость уменьшения T_c значительно (в ~ 5 раз) меньше, чем это следует из модели Абрикосова-Горькова; в Mo_3Al_2C наблюдается значительное уменьшения T_c , что свидетельствует о необычном (не электрон-фононном) механизме спаривания в этом соединении.
- 7 Разработан метод получения сведений об анизотропных микронапряжениях в аустенитной стали ЧС68 х.д из данных по рассеянию тепловых нейтронов. Выявлено наличие большой степени текстурованности исходных оболочек ТВЭЛов. Установлено падение уровня текстурованности при облучении быстрыми нейтронами при достаточно высоких температурах из-за процессов перекристаллизации. Определена анизотропия микронапряжений и ее изменение в оболочках ТВЭЛов в процессе эксплуатации реактора. Выявлено определяющее влияние температуры облучения на структурное состояние оболочек ТВЭЛов. Получены новые научные данные о радиационных эффектах в ферритных и мартенситных (в том числе дисперсно-упрочненных оксидами) сталях: о кристаллической структуре, фазовом составе и внутренних микронапряжениях в исходном (необлучённом) и облучённом разными флюенсами быстрых нейтронов чистого ($\rho_{300\text{ К}} / \rho_{4.2\text{ К}} \sim 300$) и легированного бором и углеродом никеля; приготовленного вакуумной плавкой модельного сплава состава $Fe_{62}Ni_{35}Ti_3$; аустенитной стали ЧС68 х.д. производства ОАО «Машиностроительный завод»; аустенитной стали ЧС68 х.д. производства ОАО «Первоуральский новотрубный завод».

1 Результаты, полученные на предыдущих этапах выполнения Государственного контракта

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

- 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 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 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 величины магнитных моментов на ион марганца, 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 $\text{LiMnP}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_4$, что доказывает, что ванадия локализуются в фосфорной подрешетке, и практически не возмущают косвенный обмен $\text{Mn}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{2+}$, ответственный за магнитное упорядочение.
- 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 Gd^{2+} , линейные размеры которых существенно превышают размеры Zn^{2+} . Полученные результаты позволяют построить картину влияния ионов кадмия на структурное состояние исследованного кристалла.
- 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 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 - α -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 α -железе. Эти признаки указывают на начало кристаллизации сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

- 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 сателлитов. 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 – lock in структура».
- Проведено исследование электросопротивления $\rho(T)$, коэффициента Холла $R_H(T)$, температуры сверхпроводящего перехода T_c и наклона второго критического поля $\square dH_{c2}/dT$ поли- и монокристаллических 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, возникающего 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 $\square dH_{c2}/dT \sim T_c$, 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 образцов $\text{Me}(\text{Fe-Co})_2\text{As}_2$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Eu}$). 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.
- 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 облученном флюенсами 1×10^{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.

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

- Методом дифракции тепловых нейтронов впервые исследовано 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 $q = (1/3, 1/3, 0) 2\pi/a$.
- Установлено, что процедура быстрого охлаждения сплава $\text{Tb}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ 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 $R\text{Mn}_2\text{Si}_2$, где R — 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.

- 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.
- 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 .
- 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 $1.25 \cdot 10^{20}$ 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 .
- 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 $\Phi = 5 \cdot 10^{20}$ $\text{н}/\text{см}^2$ 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} $\text{н}/\text{см}^2$, 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.

- 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 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$.
- 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.
- Проведено облучение образцов конструкционных реакторных сталей ЭК-181, ЧС-139, подвергнутых различным термообработкам в исходном состоянии, 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.

Краткие результаты комплексного изучения наномодифицированных магнетиков, сверхпроводников, полупроводников и перспективных конструкционных и функциональных материалов в исходном и облученном быстрыми нейтронами состояниях, полученные на 3 этапе:

- Установлено, что магнитная структура $\text{LiMnP}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_4$ такая же, как у недопированного антиферромагнитного LiMnPO_4 ($T_N=34.5$ К). Для изучения особенностей магнитного упорядочения в $\text{LiMnP}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_4$ были выполнены магнитные измерения. Необратимости намагниченности (т.е. разница намагниченностей, измеренных в одном и том же магнитном поле в случае охлаждения образца в нулевом магнитном поле (zfc) и поле, равном измерительному (fc)) были обнаружены в магнитных полях менее ~ 2 кОе. Показано, что возрастание величины приложенного магнитного поля приводит к уменьшению разницы между намагниченностями при zfc и fc охлаждении образца.
- Впервые методом дифракции тепловых нейтронов показано, что структурное состояние полупроводникового кристалла $\text{Zn}_{0.99}\text{Cd}_{0.01}\text{Se}$ является пространственно неоднородным. Средний размер структурной неоднородности составляет 5.5nm, что существенно превышает величину постоянной решетки селенида цинка. Показано, что локально деформированные микрообласти имеют сферически симметричную форму, геометрические размеры которой сохраняются в интервале 78-300К.

- Методом спиннингования расплава получены быстрозакаленные сплавы (БЗС) состава $R_{12}Fe_8B_6$ ($R=Nd, Er$). Найдено, что при 295 К в БЗС присутствует, в основном, фаза типа $Nd_2Fe_{14}B$ (пространственная группа $P4_2/mnm$). Эта фаза в сплаве $Nd_{12}Fe_8B_6$ обладает ферромагнитным типом магнитной структуры с магнитными моментами ионов Nd и Fe, ориентированными параллельно оси c , тогда как для БЗС $Er_{12}Fe_8B_6$ в фазе $Er_2Fe_{14}B$ реализуется ферримагнитный тип упорядочения магнитных моментов Er и Fe параллельно базисной плоскости. В результате облучения быстрыми нейтронами флюенсом $1.2 \cdot 10^{20}$ н/см² оба БЗС перешли из кристаллического состояния в аморфное. Ферро- и ферримагнитный типы порядков в них сохранились, но температура Кюри понизилась на 100 К в сплаве с Nd и на 200 К в сплаве с Er. Спонтанная намагниченность облученных БЗС при 5 К, примерно равна их намагниченности в кристаллическом состоянии, а их коэрцитивная сила, на два порядка меньше, чем она была до облучения. Наблюдаемые эффекты объясняются дисперсией обменных взаимодействий Fe-Fe, возникающих как следствие дисперсии межатомных расстояний в аморфном состоянии.
- Методом упругого рассеяния поляризованных нейтронов подтверждены наши выводы о том, что в несоизмеримой магнитной структуре монокристалла $TbNi_5$, возникающей ниже 23 К, ферромагнитная и модулированная компоненты магнитного момента иона тербия являются коллинеарными друг другу. Также обнаружена сильная деполяризация нейтронов, обусловленная доменной структурой ферромагнитной компоненты. Показано, что величина критического магнитного поля, которое разрушает модулированную магнитную структуру, оказывается меньше величины поля, приводящего к насыщению ферромагнитной компоненты.
- Проведено детальное исследование магнитных свойств бинарного интерметаллида Tb_5Pd_2 помощью комплексных DC магнитных измерений на поликристаллическом образце в широком интервале полей и температур. Анализ данных высокотемпературной DC-восприимчивости показал, что корреляции ближнего магнитного порядка в магнитной подсистеме Tb_5Pd_2 существуют вплоть до комнатной температуры. Показано, что магнитное состояние соединения Tb_5Pd_2 является сложным неравновесным состоянием стекольного типа с фрустрацией ФМ и АФМ обменных взаимодействий.
- Исследовано влияние облучения быстрыми нейтронами на свойства поликристаллических образцов соединения с нецентросимметричной структурой Mo_3Al_2C . Установлено, что в рамках модели обычной сверхпроводимости (с электрон-фононным взаимодействием в качестве источника куперовского спаривания) не удастся понять наблюдаемые эффекты разупорядочения в Mo_3Al_2C . Возможно, именно нецентросимметричная структура является первопричиной необычной сверхпроводимости в этом соединении, тогда потеря дальнего кристаллического

порядка приводит к уменьшению T_c . Хотя в этом случае можно было бы ожидать полного подавления сверхпроводимости, но некоторая компонента с электрон-фононным взаимодействием здесь также может присутствовать.

- Разработан метод получения сведений об анизотропных микронапряжениях в аустенитной стали ЧС68 х.д из данных по рассеянию тепловых нейтронов. Выявлено наличие большой степени текстурованности исходных оболочек ТВЭЛов реактора на быстрых нейтронах БН-600. Установлено падение уровня текстурованности при облучении быстрыми нейтронами при достаточно высоких температурах из-за процессов перекристаллизации. Определена анизотропия микронапряжений и ее изменение в оболочках ТВЭЛов в процессе эксплуатации реактора. Выявлено определяющее влияние температуры облучения на структурное состояние оболочек ТВЭЛов.
- Показано, что спин-переориентационный фазовый переход в соединении $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.18}$ происходит путем двух фазовых переходов второго рода. Определены численные значения параметров, характеризующих этот переход.
- Установлено, что гидрид $\text{ErFe}_2\text{H}_{3.1}$ и дейтерид $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$ в температурном интервале $400 \text{ K} < T \leq 450 \text{ K}$ являются однофазными и обладают кубической структурой, описываемой в модели с пространственной группой F23, которая является более низкосимметричной по сравнению с группой Fd3m, использованной ранее в литературе для описания кристаллической структуры гидридов фаз Лавеса. Показано что, понижение симметрии в гидриде $\text{ErFe}_2\text{H}_{3.1}$ и дейтериде $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$ происходит из-за искажений междоузлий типа A_2B_2 , занятых атомами дейтерия. Обнаружено, что увеличения межатомных расстояний дейтриде $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$, имеющем ферримагнитную структуру, приводит к ослаблению обменных взаимодействий, при этом наблюдаются две отдельные температуры магнитного упорядочения для редкоземельной и железной подрешеток.
- Методом симметричного анализа показано, что в интерметаллическом соединении Mn_3Sb допустима ориентация магнитных моментов атомов Mn вдоль любого кристаллографического направления с образованием коллинеарных или скошенных магнитных структур, полные магнитные моменты отдельных атомов Mn в элементарной кристаллической ячейке могут совпадать или различаться по величине.
- Для проведения резистивных и магнитных измерений в реакторе ИВВ-2М проведены облучения:
 - образцов $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{12}$ и La_3In флюенсом $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$;
 - образцов $\text{Sc}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ и La_3In флюенсом $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$;
 - образца Cu_3Au флюенсом $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$.

- С целью уточнения зависимостей от флюенса быстрых нейтронов структурных, магнитных и электрических свойств (методы исследования: нейтронная и рентгеновская дифракция, электронная микроскопия, дилатометрия) были проведены дополнительные облучения в реакторе ИВВ-2М образцов различных геометрических размеров (форма образца определяется применяемым методом исследования) следующими флюенсами быстрых нейтронов:
 - образцы конструкционных реакторных сталей ЭК-181 и ЧС-139 флюенсом $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$;
 - образцы сверхчистого Ni легированного В, С и ВС флюенсами $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ и $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$;
 - модельных сплавов $\text{Fe}_{85.8}\text{C}_{0.2}\text{Cr}_{12}\text{W}_2$ и $\text{Fe}_{77.8}\text{C}_{0.2}\text{Cr}_{12}\text{W}_2\text{Y}_2\text{TiO}_5$ флюенсами $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ и $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$.

2 Проведение дополнительных исследований с использованием УСУ. Анализ и обработка полученных результатов

На завершающем этапе работ выполнялись дополнительные уточняющие и проверочные эксперименты по тематике проекта (в случае необходимости), проводился анализ накопленных результатов и их интерпретация. Кроме того, было проведено изучение нескольких дополнительных объектов, не входивших в первоначальный план работ, но находящихся в общем русле исследований магнитных сплавов с эрбием, выполнявшихся в рамках проекта, а именно, соединений $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.18}$, $\text{ErFe}_2\text{H}_{3.1}$ и $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$.

2.1 Магнитные особенности полупроводниковых соединений типа A^2B^6 , легированные 3d-ионами ($\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$)

Впервые получены аргументы в пользу того, что в системе $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ эволюционирует сверхструктура атомных смещений с волновыми векторами $q_1 = (1/6, 1/6, 0)2\pi/a_c$ и $q_2 = (1/3, 1/3, 0)2\pi/a_c$ ($a_c = 0,425\text{nm}$), которая корректно определяет симметрию локальных деформации в метастабильных кубических соединениях. Данные измерений магнитных свойств, полученные на поликристаллах $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, указывают на то, что магнитный порядок данного соединения является неколлинеарным. При этом ферромагнитная компонента этой структуры ориентирована вдоль кристаллографического направления $[0\bar{1}1]$, а антиферромагнитная компонента вдоль $[111]$. С уменьшением содержания ионов никеля в системе температура магнитного перехода смещается в область низких температур. Для прояснения механизмов и тенденций изменения в магнитном порядке от антиферромагнетизма чистого оксида никеля NiO при замещении цинком необходимо проведение подробных исследований кристаллической и магнитной структур на монокристаллах рассматриваемой системы.

2.2 Структурное и магнитное состояние радиационно-аморфизованных сплавов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

В интервале температур 300 - 600 К проведены изохронные отжиги радиационно-аморфизованных сплавов $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ и $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$. Установлено, что отжиги сплава $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ сопровождаются почти полным восстановлением кристаллического и магнитного состояния. В случае сплава $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ значительная доля (до 20%) аморфной фазы сохраняется и после отжига при 600 К.

2.3 Особенности магнитных фазовых переходов вблизи мультикритической точки в системе соединений $\text{Tb}_x\text{Er}_{1-x}\text{Ni}_5$

Показано, что магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Tb}_x\text{Er}_{1-x}\text{Ni}_5$, построенная на основании нейтронографических данных, содержит трикритическую точку, а не тетракритическую, как

предполагалось ранее на основании магнитных измерений. Если температура Кюри подсистемы с анизотропией типа «легкая плоскость» выше T_C подсистемы с анизотропией «легкая ось», то происходят два фазовых перехода. Если имеет место обратное соотношение между этими температурами, то происходит только высокотемпературный фазовый переход.

2.4 Магнитное состояние и магнитотепловые свойства в системе редкоземельных интерметаллидов R_5Pd_2 с высокой степенью фрустрации в магнитной подсистеме

Показано, что нейтронографический эксперимент подтвердил результаты магнитных измерений и однозначно указал на отсутствие дальнего магнитного порядка в соединениях R_5Pd_2 . Кроме того, в эксперименте было подтверждено существование кластеров с ближним антиферромагнитным порядком во всём интервале температур $T < T_C$.

2.5 Радиационные эффекты в ферритных и мартенситных (в том числе дисперсно-упрочненных оксидами) сталях

Получены новые научные данные о радиационных эффектах в ферритных и мартенситных (в том числе дисперсно-упрочненных оксидами) сталях. Исследованы кристаллическая структура, фазовый состав и внутренние микронапряжения в исходном (необлучённом) и облучённом разными флюенсами быстрых нейтронов:

- чистого ($\rho_{300\text{ К}} / \rho_{4.2\text{ К}} \sim 300$) никеля;
- приготовленного вакуумной плавкой модельного сплава состава $Fe_{62}Ni_{35}Ti_3$;
- аустенитной стали ЧС68 х.д. производства ОАО "Машиностроительный завод";
- аустенитной стали ЧС68 х.д. производства ОАО «Первоуральский новотрубный завод».

Облучены флюенсами быстрых нейтронов 10^{18} , 10^{19} и 5×10^{19} $см^{-2}$ образцы:

- никеля, легированного микродобавками Fe-B, Fe-C и Fe-BC
- ферритно-мартенситных сталей ЭК-181, ЧС-139 после различных термообработок;
- модельного сплава $Fe_{85.8}C_{0.2}Cr_{12}W_2$;
- модельного сплава $Fe_{77.8}C_{0.2}Cr_{12}W_2Y_2TiO_5$, дисперсно упрочнённого оксидом иттрия.

Перечисленные образцы в данный период находятся в стадии «высвечивания» для снижения уровня наведённой радиоактивности до предельно допустимой нормы.

Облучение образцов, проводили в «мокрых» облучательных каналах, устанавливаемых в полости тепловыделяющих сборок (ТВС) исследовательского ядерного реактора ИВВ-2М. Величина плотности потока быстрых нейтронов энергией $E_n \geq 0,1$ МэВ в «мокром» канале, установленном в ТВС реактора ИВВ-2М, равна $2.23 \cdot 10^{14}$ $см^{-2}сек^{-1}$. Температура облучения $80^\circ C$. Изохронные отжиги облученных образцов проводили в вакууме (10–5 мм рт. ст.) в течение 30 мин при каждой температуре.

2.6 Спин-переориентационный фазовый переход в соединении $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.18}$

Соединения R_2Fe_{17} и их гидриды, карбиды и нитриды представляют значительный практический и научный интерес как материалы для постоянных магнитов и как модельные объекты для проверки теоретических представлений при анализе магнитных свойств металлических магнетиков. Кроме высоких T_C , в ряде из них, наблюдается значительная магнитная анизотропия, сравнимая по величине с обменным взаимодействием между редкоземельной и 3d- подрешетками. Если об обменных взаимодействиях и магнитной анизотропии чистых R_2Fe_{17} накоплено и проанализировано много информации [1, 2] то для этих соединений с атомами внедрения (H, C, N) положение менее удовлетворительно. Так, практически отсутствует систематическое исследование магнитной анизотропии в соединениях $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ [1]. Это связано с тем, что монокристаллы $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ невозможно вырастить обычными методами. Поэтому данные о величине констант магнитной анизотропии приходится получать косвенными методами. Недостаточно полно изучен и фазовый спин-переориентационный переход (СПП), который имеет место в соединениях $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ и $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$.

Целью нашей работы является дать подробную теоретическую интерпретацию СПП в соединении $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.18}$, который был обнаружен ранее в работе [3] и изучался нами нейтронографически в работе [4]. Конкретно, нужно было определить род (первый или второй) фазового перехода СПП и определить константы магнитной анизотропии для подрешеток атомов Er и Fe. Нашей задачей также является нейтронографическое исследование кристаллической и магнитной структуры соединения $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.18}$ для определения величины и направления намагниченностей Er и Fe подрешеток и уточнения особенностей кристаллической структуры соединения.

Образец $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$ был выплавлен в гелиевой атмосфере индукционной печи и отожжен при 1200К. Нитрирование образца проведено в течение 2 часов при 770 К. Измерения дифракции нейтронов проведены на дифрактометре Д7 реактора ИВВ-2М (г. Заречный) в угловом диапазоне $9-120^\circ$ при температурах 4.2 – 700 К (длина волны нейтронов $\lambda=1,532$ А, угловое разрешение $\Delta d/d = 0.3\%$).

На основе полученных нами ранее экспериментальных результатов (см. [4]) дана теоретическая интерпретация перехода спиновой переориентации и определены численные значения и температурные зависимости первых констант магнитной анизотропии подрешеток атомов Er и Fe. Определены направления намагниченности подрешеток относительно кристаллографических осей. Рассчитана температурная зависимость интенсивности магнитного нейтронного рефлекса, характеризующего спин-переориентационный переход (СПП), по экспериментальным данным нейтрон-дифракционных измерений. Проведено сравнение результатов расчета с экспериментом. Определены численные значения величин обменных взаимодействий, которые необходимы для

расчета температурных зависимостей намагниченности подрешеток и первых констант анизотропии в подрешетках железа и эрбия соединения $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.18}$. Дано доказательство того, что СПП в этом соединении происходит путем двух фазовых переходов второго рода. Рассчитана температурная зависимость углов между направлениями спинов и осями кристалла, полученная в точной и приближенной моделях этого перехода. Уточнены численные значения параметров характеризующих СПП. Показано, что одновременное использование метода теории молекулярного поля и модельных представлений о СПП позволило обойтись без использования подгоночных параметров и всю необходимую для расчетов информацию можно получить из экспериментальных данных. Последние результаты представлены в работе [5].

2.7 Исследования влияния гидрирования на структуру и магнитные свойства соединений $\text{ErFe}_2\text{H}_{3.1}$ и $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$

В настоящее время исследованию магнитных и структурных свойств гидридов интерметаллических соединений уделяется очень большое внимание в литературе, так как эти исследования являются важными как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Скорость поглощения водорода интерметаллидами при гидрировании газообразным водородом значительно больше, чем чистыми металлами, и кинетика абсорбции менее чувствительна к наличию примесей в газе. Поэтому некоторые интерметаллические соединения оказались перспективными в качестве накопителей водорода [6,7,8], которые являются необходимым элементом экологически чистой водородной энергетики будущего. Изучение влияния гидрирования на физические свойства интерметаллидов представляет интерес и с точки зрения фундаментальных исследований. Поскольку при введении водорода симметрия кристаллической решетки интерметаллидов не изменяется, а параметры решетки существенно возрастают, то в этом случае водород можно рассматривать как один из немногих доступных способов сильного (экстремального) и обратимого воздействия на интерметаллид с целью изменения его физических свойств. Необходимо отметить то, что при введении водорода наряду с увеличением межатомных расстояний происходит возмущение электронной структуры металлов, приводящее к существенному изменению их физических свойств. Нередко меняется электронный спектр соединений, происходит переход в сверхпроводящее состояние несверхпроводящих металлов, или, наоборот, подавление сверхпроводимости, наблюдается коренная перестройка магнитной структуры (переходы парамагнетик - антиферромагнетик, ферромагнетик - парамагнетик и др.) [9].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния гидрирования и дейтерирования на структуру и магнитные свойства интерметаллического соединения ErFe_2 . Выбор данного соединения в качестве объекта исследования обусловлен тем, что интерметаллид ErFe_2 обладает

высокой в ряду бинарных соединений R-Fe температурой Кюри и магнитострикцией, легко абсорбирует водород и образует стабильные при температурах до 500 К гидриды.

При помощи нейтронографических и магнитных измерений было проведено исследование влияния гидрирования (дейтерирования) на кристаллическую структуру и магнитные свойства $\text{ErFe}_2\text{H}_{3.1}$ и $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$. Нейтронографическое исследование было проведено в широком температурном интервале в режиме охлаждения образца от 450 К до 12 К и обратном нагреве до 450 К на высокоразрешающем порошковом дифрактометре с длиной волны 1.834 ангстрем. Температурные зависимости намагниченности были сняты в ZFC и FC режимах на порошковых образцах во внешнем магнитном поле величиной 200 Oe (MPMS, Quantum Design magnetic properties measurement system).

Было установлено, что гидрид $\text{ErFe}_2\text{H}_{3.1}$ и дейтерид $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$ в температурном интервале $400\text{K} < T \leq 450\text{K}$ являются однофазными и обладают кубической структурой, описываемой в модели с пространственной группой $F23$. Данная пространственная группа является более низкосимметричной по сравнению с пространственной группой $Fd3m$, использованной ранее для описания кристаллической структуры гидридов фаз Лавеса [10]. Было показано, что понижение симметрии в гидриде $\text{ErFe}_2\text{H}_{3.1}$ и дейтериде $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$ происходит из-за искажений междоузлий типа A_2B_2 , занятых атомами дейтерия или водорода.

Так как нейтронограммы гидрида $\text{ErFe}_2\text{H}_{3.1}$ имели большой фон от некогерентного рассеяния водорода, дальнейший анализ данных при низкой температуре проводился только на образце с дейтерием $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$. При охлаждении до $T \leq 400$ К в дейтериде $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$ наблюдался фазовый распад (см. рисунок 1) на обедненную дейтерием кубическую α -фазу ($x < 3.2$ at/f.u.) и более богатую дейтерием орторомбическую β -фазу ($x > 3.2$ at/f.u.).

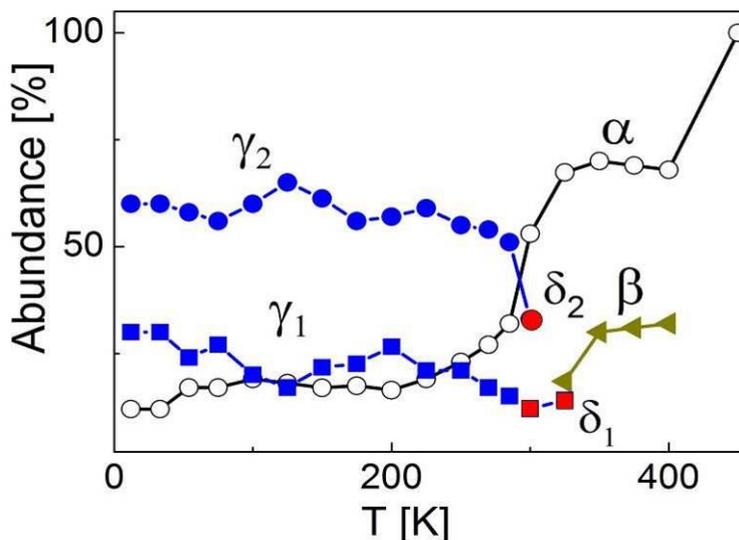


Рисунок 1 - Содержание кубической α -фазы, орторомбической β -фазы, ромбоэдрической δ -фазы и моноклинной γ -фазы в $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$ в зависимости от температуры.

При $T \leq 325$ К из обогащенной дейтерием орторомбической β -фазы образовались две ромбоэдрических δ -фазы. При $T \leq 285$ К в ромбоэдрических δ -фазах наблюдались моноклинные искажения (γ -фаза). Обратный нагрев $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$ до 450 К приводит к полному восстановлению однофазной кубической структуры. Было обнаружено, что фазовый распад на фазы с разным содержанием атомов дейтерия в $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$ связан с диффузией атомов дейтерия по междоузлиям A_2B_2 типа. Анализ координат атомов дейтерия и факторов заполнения кристаллографических позиций показал их упорядочение при охлаждении образца по более низкосимметричным позициям с большими факторами заполнения.

На рисунке 2 приведены температурные зависимости намагниченности снятые в режимах охлаждения ZFC и FC для $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$.

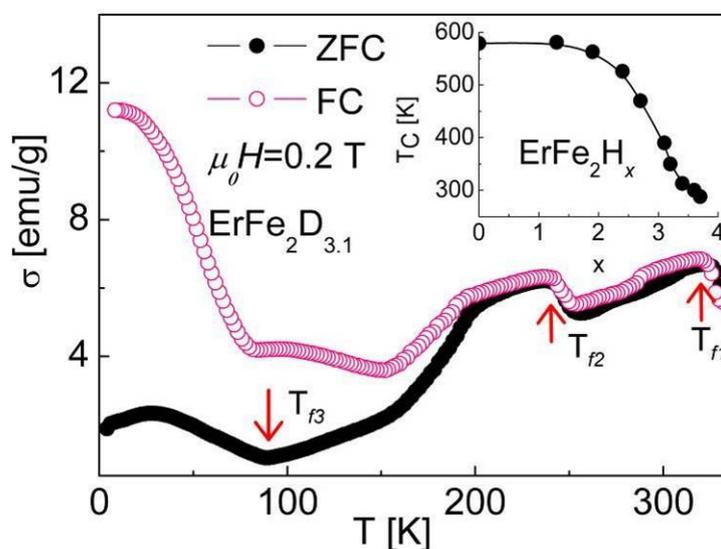


Рисунок 2 - Температурная зависимость намагниченности снятые в режимах охлаждения ZFC и FC для $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$. На вставке приведена температурная зависимость температуры Кюри для ErFe_2H_x .

Как видно из этого рисунка при достижении $T \approx 200$ К на ZFC и FC кривых возникает существенное различие, что может быть связано с возникновением дальнего магнитного порядка в магнитной Er-подрешетке, как было обнаружено ранее для гидрида $\text{ErFe}_2\text{H}_{3.5}$ [11]. В интерметаллическом соединении ErFe_2 магнитная Er-подрешетка является ответственной за большую магнитокристаллическую анизотропию. Для того чтобы более точно изучить магнитное состояние $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$ был проведен подробный анализ магнитного вклада в нейтронограммы $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$ при низкой температуре. В магнитном отношении дейтерид $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$ является ферромагнетиком. Было обнаружено, что увеличение межатомных расстояний в дейтриде $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$ приводит к ослаблению обменных взаимодействий, при этом наблюдаются две отдельные температуры магнитного упорядочения для редкоземельной и железной подрешеток.

Как можно видеть из рисунке 3 при охлаждении до 320 К упорядочивается магнитная подрешетка атомов железа, при дальнейшем понижении температуры до 220 К упорядочивается магнитная подрешетка атомов эрбия и одновременно падает величина парамагнитного рассеяния I_n . Величина магнитных моментов в дейтериде $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$ при 12 К достигала: $\mu_{\text{Fe}} = 2.3\mu_B$ для атомов Fe, и $\mu_{\text{Er}} = 6.5\mu_B$ для атомов эрбия. При низкой температуре в дейтериде $\text{ErFe}_2\text{D}_{3.1}$ была обнаружена большая магнитокристаллическая анизотропия. Результаты исследования опубликованы в работе [12].

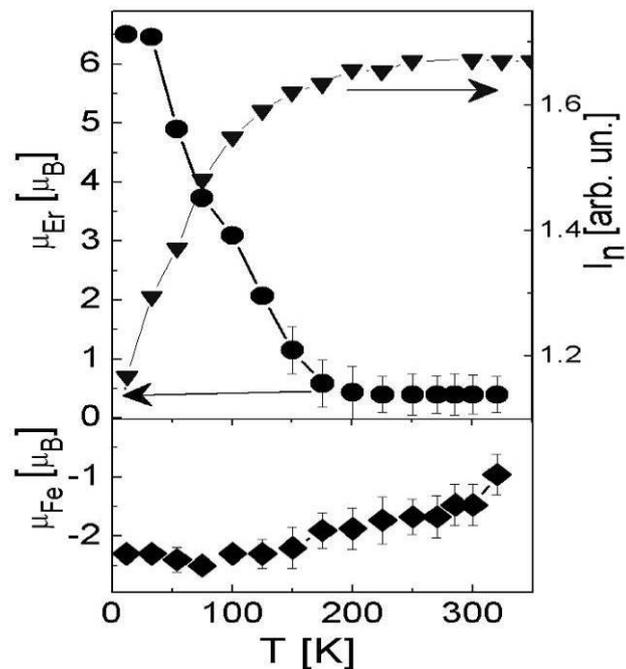


Рисунок 3 - Температурная зависимость величины парамагнитного рассеяния I_n , магнитных моментов на редкоземельной μ_{Er} и железной μ_{Fe} подрешетках.

3 Подготовка итоговых публикаций по результатам исследований

По результатам проведенных в рамках Госконтракта научных исследований в 2011 - 2012 годах опубликованы в реферируемых журналах 20 научных статей.

- 1 Э. З. Валиев, В. А. Казанцев. Особенности магнитокалорического эффекта в ферромагнетиках $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$. // ЖЭТФ, (2011), т. 140, вып. 6 (12), с. 1143-1149.
- 2 С. Г. Богданов, Е. Г. Герасимов, Ю. Н. Скрябин, Е. А. Шерстобитова, В. Г. Сиколенко, Р. Шедлер, А. Н. Пирогов. Индуцированный внешним полем магнитный переход “соизмеримая–несоизмеримая фазы” в TbNi_5 // ФММ, 2012, том 113, № 3, с. 242–246
- 3 В. И. Воронин, И. Ф. Бергер, Б. Н. Гощицкий. Структурные изменения в модельном сплаве $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{35}\text{Ti}_3$ после облучения быстрыми нейтронами и изохронных температурных отжигов // ФММ, 2012, том 113, № 9, с. 925–929
- 4 Vladimir I. Voronin, Georgi Sh. Shekhtman and Vladislav A. Blatov. The natural tiling approach to cation conductivity in KAlO_2 Polymorphs // Acta Cryst., 2012, B68, P. 356–363
- 5 А. П. Вохмянин, А. С. Грицай, В. М. Рыжковский. Симметричный анализ магнитной структуры Mn_3Sb // ФММ, 2012, том 113, № 8, с. 798–803
- 6 N.V. Baranov, A.V.Proshkin, A.F.Gubkin, A.Cervellino, H.Michor, G.Hilscher, E.G. Gerasimov, G.Ehlers, M.Frontzek, A.Podlesnyak Enhanced survival of short-range magnetic correlations and frustrated interactions in R3T intermetallics // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012, Vol. 324, P.1907–1912
- 7 А. Р. Дружков, Д. А. Перминов, В. Л. Арбузов. Influence of impurities on the evolution of vacancy-type defects in neutron-irradiated nickel // Journal of Nuclear Materials, 2012, Vol. 430, P.279–284
- 8 А. Е. Карькин, Т. Wolf, А. Н. Васильев, О. С. Волкова, Б. Н. Гощицкий. Влияние нейтронного облучения на свойства соединения FeSe в сверхпроводящем и нормальном состояниях // ФММ, 2012, том 113, № 5, с. 480–484
- 9 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, том 113, № 10, с. 982–987
- 10 В. И. Максимов, С. Ф. Дубинин, Т. П. Суркова, В. Д. Пархоменко. Структурные неоднородности в кубическом кристалле ZnS , легированном ионами Fe^{2+} // Физика твердого тела, 2012, том 54, вып. 6, с. 1062-1065

- 11 В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, В.Д. Пархоменко. Структурные деформации кубической решетки кристалла $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x = 0.001$)// Физика твердого тела, 2012, том 54, вып. 7, с.1260-1263
- 12 В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова, В.Д. Пархоменко. Неоднородные деформации решетки в кристалле $Zn_{0.99}Cd_{0.01}Se$ // Физика твердого тела, 2012, том 54, вып. 6, с. 1053-1056
- 13 В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова, В.Д. Пархоменко. Структурные особенности системы кубических кристаллов $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_{1-x}Se_x$ ($x = 0, 0.2$)// Физика твердого тела, 2012, том 54, вып. 9, с.1639-1642
- 14 T. P. Surkova, S. F. Dubinin, V. I. Maximov, and S. A. Lopez-Rivera. Neutron diffraction research of local nanodistortions of crystal lattice in diluted magnetic semiconductors $Zn_{1-x}Co_xS$ and $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x=0.01$)// Phys. Status Solidi, 2012, Vol. C 9, No. 8–9, P. 1830–1832
- 15 A.N. Pirogov, S.G. Bogdanov, Seongsu Lee, Je-Geun Park, Y.-N. Choi, H. Lee, S.V. Grigorev, V.V. Sikolenko, E.A. Sherstobitova, R. Schedler. Determining the magnetic ground state of $TbNi_5$ single crystal using polarized neutron scattering technique// Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012, Vol. 324, P. 3811–3816
- 16 В. В. Сагарадзе, К. А. Козлов, Н. В. Катаева, А. В. Литвинов, В. А. Шабашов. Сравнительный анализ кинетики растворения оксидов Y_2O_3 и Fe_2O_3 в матрице железа при механическом легировании // ФММ, 2012, том 113, № 4, с. 394–403
- 17 А. Е. Теплых, Ю. Г. Чукалкин, С. Г. Богданов, Ю. Н. Скрябин, Н. В. Кудреватых, С. В. Андреев, А. С. Волегов, А. И. Козлов, Е. Чой, А. Н. Пирогов. Радиационно-аморфизованное состояние быстрозакаленных сплавов $R_{12}Fe_{82}B_6$ ($R = Nd, Er$)// ФММ, 2012, том 113, № 6, с. 597–606
- 18 Е.Г. Шкварина, В.А. Цурин, А.Н. Титов, С.Г. Титова, О.М. Федорова. Фазовая диаграмма и термодинамическое равновесие в системе Fe_xTiSe_2 // Физика твердого тела, 2012, том 54, вып. 3, С.585-587
- 19 Ю. Г. Чукалкин. Влияние легирования ионами гадолиния на магнитные свойства радиационно-аморфизуемых оксидов системы $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ // ФММ, 2012, том 113, № 4, с. 372–378.
- 20 E.A. Sherstobitova, A.F. Gubkin, P.B. Terent'ev, A.A. Sherstobitov, A.N. Pirogov, N.V. Mushnikov. Structural and magnetic properties of $ErFe_2D_3$.1// Journal of Alloys and Compounds, 2012, Vol. 538, P. 79–84.

Приняты в печать:

- 1 A.N.Pirogov, S.G.Bogdanov, E.V.Rosenfeld, J.-G.Park, Y.N.Choi, Seongsu Lee, K.Prokes, N.O.Golosoza, I.L.Sashin, N.V.Kudrevatykh, Yu.N.Skryabin, A.P.Vokhmyanin. Effect of magnetic anisotropy and exchange in Tm_2Fe_17 //ЖЭТФ, 2012, том 142, с. (в печати).
- 2 В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, В.Д.Пархоменко. Нейтронографические исследования нанонеоднородностей кристаллической структуры сфалерита, индуцированных магнитоактивными $3d$ - ионами в твёрдых растворах $A^{II}B^{VI}$ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2012, №12, с. (в печати).
- 3 В.И.Бобровский. Определение характеристик двойного монохроматора порошковых нейтронных дифрактометров с учетом пространственных эффектов //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2013, №1, с. (в печати).

4 Обобщение, оценка результатов выполненной НИР и возможности их применения

4.1 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 [13, 14]. 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. Литиофиллит (LiMnPO_4) выбран в качестве объекта исследования в настоящей работе в первую очередь потому, что он характеризуется высоким потенциалом по отношению к металлическому литию – 4.1 V [15]. Именно это обстоятельство привлекает к литиофиллиту пристальное внимание исследователей. Так в Интернете [16] на данный момент времени содержится примерно 12200 ссылок на работы, связанные с синтезом, возможным применением и исследованием различных свойств 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.

Легирование может приводить к радикальному изменению свойств литиофиллита. 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 сообщению [17], при допировании магнием 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 LiFePO_4 не оказывает никакого

влияния на его электрохимические характеристики. Заметим, что из сообщения [17] 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 [18]. 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 [18], что во многих случаях попытки преодолеть недостатки, присущие электродному материалу, путем гетеровалентного легирования порождают новые проблемы. В рамках данной работы мы изучаем влияние на свойства LiMnPO_4 несколько иного типа легирования, а именно частичного замещения фосфора, локализованного в $(4c_2)$ - позициях, ванадием. Ванадий, так же как и фосфор, может быть пятивалентным. Таким образом, легирование в данном случае, скорее всего, приведет к локальным искажениям кристаллической структуры, обусловленных различием в ионных радиусах, что несомненно должно сказаться на диффузионной подвижности ионов лития.

Фактором, в значительной степени, определяющим свойства многих оксидных материалов, является распределение катионов по структурным позициям [19]. 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 [20]. Причем, известно, что в ходе электрохимического процесса происходит заполнение октаэдрических позиций (16с) с одновременным освобождением тетра-позиций (8а) [21]. 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 [22, 23, 24]. 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 [22, 23, 24]. Аналогов подобных исследований с использованием нейтронного облучения, как метода воздействия, в мировой практике, по-видимому, нет.

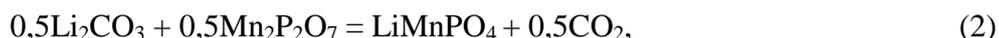
Подобной обработке будет подвергнут также и марганец-литиевый фосфат. В отличие от шпинельной фазы, в структуре LiMnPO_4 есть только одна позиция лития. Разупорядочение в этом случае может заключаться в частичной инверсии ионов щелочного и переходного металлов. Есть сведения, указывающие на то, что в LiMnPO_4 инверсия возможна [25]. Цель этой части исследований – попытаться изменить распределение катионов путем облучения и проследить за соответствующими изменениями физических свойств исследуемых объектов.

Следующая причина, побуждающая исследовать именно LiMnPO_4 - это его магнитные свойства: антиферромагнетизм, возможный слабый ферромагнетизм [26, 27] и магнитоэлектрический эффект [28]. В настоящее время эти эффекты исследуются, но имеющаяся информация неполна и противоречива. В рамках данной работы основное внимание будет уделено изучению изменения параметров магнитного состояния при легировании и структурном разупорядочении.

Образцы системы $\text{LiMnP}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0.05; 0.10; 0.15$) исследованные в работе, синтезированы методом твердофазной реакции. Твердофазная реакция проводилась двумя разными способами. В первом случае в качестве исходных веществ использовались оксид марганца (II), карбонат лития, аммоний фосфорнокислый однозамещенный. Исходные компоненты были гомогенизированы, таблетированы и помещены в трубчатую печь. Термообработка проводилась в атмосфере аргона при температуре $820\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в течение 6 часов. Аргон предотвращает окисление готового материала и защищает его от поглощения влаги из атмосферы. Процесс синтеза описывается следующим уравнением химической реакции:



Во втором случае в качестве исходных материалов использовались Li_2CO_3 и $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Термообработка проводилась по такому же режиму, как и в первом случае. Процесс синтеза описывается следующим уравнением химической реакции:



Однофазность образцов устанавливалась методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра SHIMADZU MAXima_X XRD-7000. По данным РФА, образцы, полученные первым способом, содержат небольшую примесь оксида марганца Mn_3O_4 . Образцы, полученные вторым способом, являются однофазными и имеют структуру оливина с пространственной группой $Pnma$, поэтому для синтеза объектов для исследования был выбран именно этот способ. Часть образцов подвергали восстановительному отжигу при $820\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере водорода

(обозначения далее “1/Н”) для того, чтобы уменьшить содержание кислорода в образце, что должно привести к понижению валентности преимущественно ионов ванадия и, как следствие, повышению электропроводности исследуемых объектов. По данным РФА, восстановленный образец с максимальным содержанием ванадия ($x = 0.15$) был двухфазный и поэтому был исключен из исследований.

Для определения параметров кристаллической и магнитной структур исследованных синтезированных образцов были использованы нейтрон-дифракционные и рентген-дифракционные методы. Дифракционные исследования образцов были выполнены на нейтронных дифрактометрах Д2 (длина волны $\lambda = 1.805 \text{ \AA}$), Д3 ($\lambda = 2.432 \text{ \AA}$) реактора ИВВ-2М (г. Заречный), а также на HRPD ($\lambda = 1.834 \text{ \AA}$) (KAERI, Южная Корея) и на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Уточнение параметров кристаллической и магнитной структур выполняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программного пакета «Fulprof» [29]. Магнитные свойства образцов измеряли на магнитометрах с вибрирующим образцом VSM-5T (Cryogenic Ltd.) в температурном интервале 2-300 К и магнитных полях до 50kOe (Институт химии твердого тела УрО РАН), а также на магнитометре «ВИБР» в температурном интервале 5-300 К и магнитных полях до 20 kOe (г. Заречный). Для получения разупорядоченного состояния образцы облучали флюенсом быстрых ($E_{eff} \geq 1 \text{ Mev}$) нейтронов $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ при температуре не выше 340 К в герметичных алюминиевых ампулах в водной полости исследовательского ядерного реактора ИВВ-2М.

Параметры кристаллической структуры образцов определяли из нейтрон-дифракционных и рентген-дифракционных данных, полученных при комнатной температуре. В таблице 1 в качестве примера приведены структурные параметры (занятые атомами позиции пространственной группы $R\bar{3}m$, их относительные координаты в элементарной ячейке, изотропные Дебай-Валлеровские факторы (B) и коэффициенты заполнения атомами позиций) для образца с максимальным легированием ($x = 0.15$).

Таблица 1 - Структурные параметры $\text{LiMnP}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_4$

| Атом | Позиция | Относительные координаты | | | $B, \text{ \AA}^2$ | Коэффициент заполнения |
|------|---------|--------------------------|-----------|------------|--------------------|------------------------|
| | | x | y | z | | |
| Li | $4a$ | 0 | 0 | 0 | 5.53(44) | 1.000(0) |
| Mn | $4c_1$ | 0.2806(6) | 0.2500(0) | 0.9722(16) | 0.82(14) | 1.000(10) |
| P | $4c_2$ | 0.0924(5) | 0.2500(0) | 0.4066(11) | 1.41(12) | 0.845(7) |
| V | $4c_2$ | 0.0924(5) | 0.2500(0) | 0.4066(11) | 1.41(12) | 0.155(7) |
| O1 | $4c_3$ | 0.0959(4) | 0.2500(0) | 0.7371(9) | 1.74(9) | 1.003(8) |
| O2 | $4c_4$ | 0.4533(4) | 0.2500(0) | 0.2156(10) | 1.75(10) | 0.999(7) |
| O3 | $8d$ | 0.1624(3) | 0.0425(4) | 0.2768(7) | 1.55(6) | 1.983(16) |

Периоды решетки и объем элементарной ячейки: $a = 10.4845(1) \text{ \AA}$, $b = 6.1180(1) \text{ \AA}$, $c = 4.7749(1) \text{ \AA}$, $V = 306.28(1) \text{ \AA}^3$. Факторы достоверности: $\chi^2=5.58$, $R_b=4.80 \%$, $R_{wp}=5.71 \%$.

На основе анализа полученных структурных данных для исследованных образцов можно сделать следующие выводы:

- 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 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 Ag, которые имеют такие же электронные оболочки, что и 5-валентные фосфор и ванадий, то имеем 0.51 \AA и 0.88 \AA соответственно. Т.е. кристаллическую решетку как бы «распирает» по мере увеличения концентрации ванадия. Существенного различия в параметрах между обычными и восстановленными (1/N) образцами не наблюдается.
- 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 $O3$ (1.6 \AA). Смещения для иона $O2$ возрастают от $\sim 0.11 \text{ \AA}$ до $\sim 0.15 \text{ \AA}$ при легировании ванадием. Примерно такие же изменения наблюдаются и для фосфорной подрешетки. Поразительные изменения происходят для литиевой подрешетки (расстояние от иона фосфора 2.65 \AA). Смещения возрастают от $\sim 0.12 \text{ \AA}$ до $\sim 0.27 \text{ \AA}$ по мере увеличения концентрации ванадия. Величина 0.27 \AA близка к критической величине смещения, когда разрушается трансляционная симметрия кристалла. Возникает естественный вопрос: являются ли смещения ионов лития статическими или динамическими? В последнем случае должна наблюдаться температурная зависимость смещений. Для получения такой информации мы обработали дифракционные данные, полученные при различных температурах на используемых дифрактометрах. Обобщенные данные по температурным зависимостям среднеквадратичных смещений ионов лития для LiMnPO_4 и $\text{LiMnP}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_4$ показывают, что для нелегированного образца смещения ионов лития практически не зависят от температуры,

тогда как для легированного образца смещения увеличиваются более чем в два раза в интервале температур 50 – 300 К. Иными словами, в легированном образце литиевая подрешетка при комнатной температуре как бы «плавится». Безусловно, этот эффект должен существенно сказаться на диффузионной подвижности ионов лития.

С целью определения магнитной структуры и возможного влияния на нее допирования ванадием нами были проведены нейтрон-дифракционные исследования синтезированных образцов в интервале температур 3.5–295 К. Исследования были выполнены на нейтронных дифрактометрах ДЗ ($\lambda = 2.432 \text{ \AA}$) 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 $k = 2\pi/b (010)$. Антиферромагнитная структура достаточно проста – магнитные моменты ионов Mn^{2+} направлены навстречу друг другу вдоль оси a . Такая модель, как видно из рисунка 4, 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.

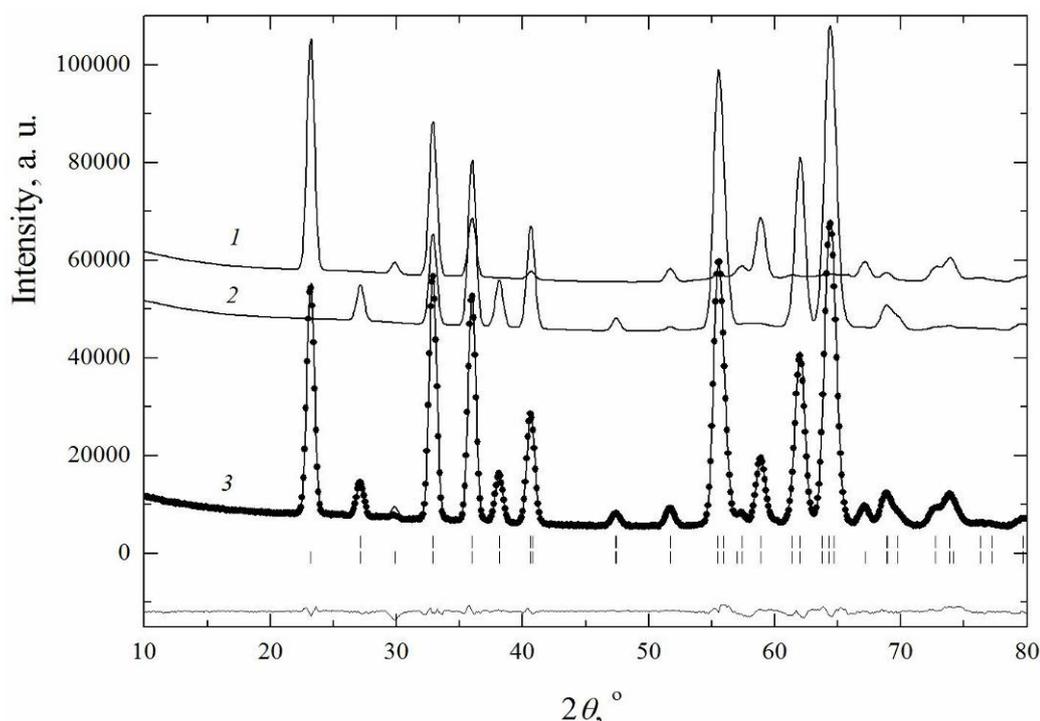


Рисунок 4 - Фрагмент картины нейтронной дифракции ($\lambda = 2.432 \text{ \AA}$) при 13 К для образца $\text{LiMnP}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_4$. Сплошные линии – расчет (1 – магнитная интенсивность, 2 – ядерная интенсивность, 3 – суммарная интенсивность). Для наглядности кривые 1 и 2 произвольно 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).

На рисунке 5 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.

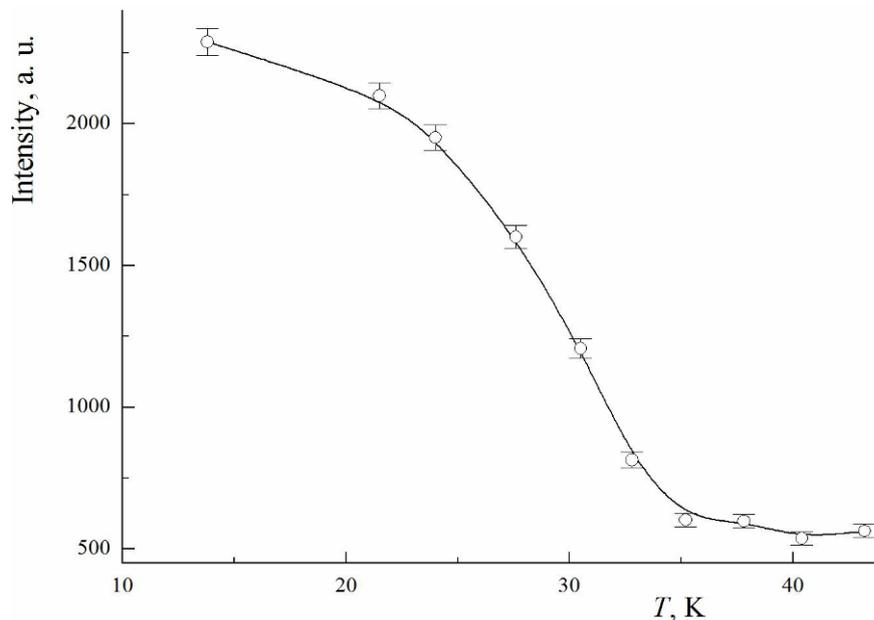


Рисунок 5 - Температурная зависимость пиковой интенсивности магнитного рефлекса (010) для образца $\text{LiMnP}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_4$.

Аналогичная антиферромагнитная структура реализуется и в нелегированном образце (см. рисунок 6).

Совпадают даже магнитные моменты на ион марганца [$4.30(2) \mu_B$ ($T=10$ К) у недопированного и $4.33(3) \mu_B$ ($T=13$ К) у допированного]. Близки и температуры Нееля. Из рисунка 6 видно, что при 35 К антиферромагнитный рефлекс (010) отсутствует.

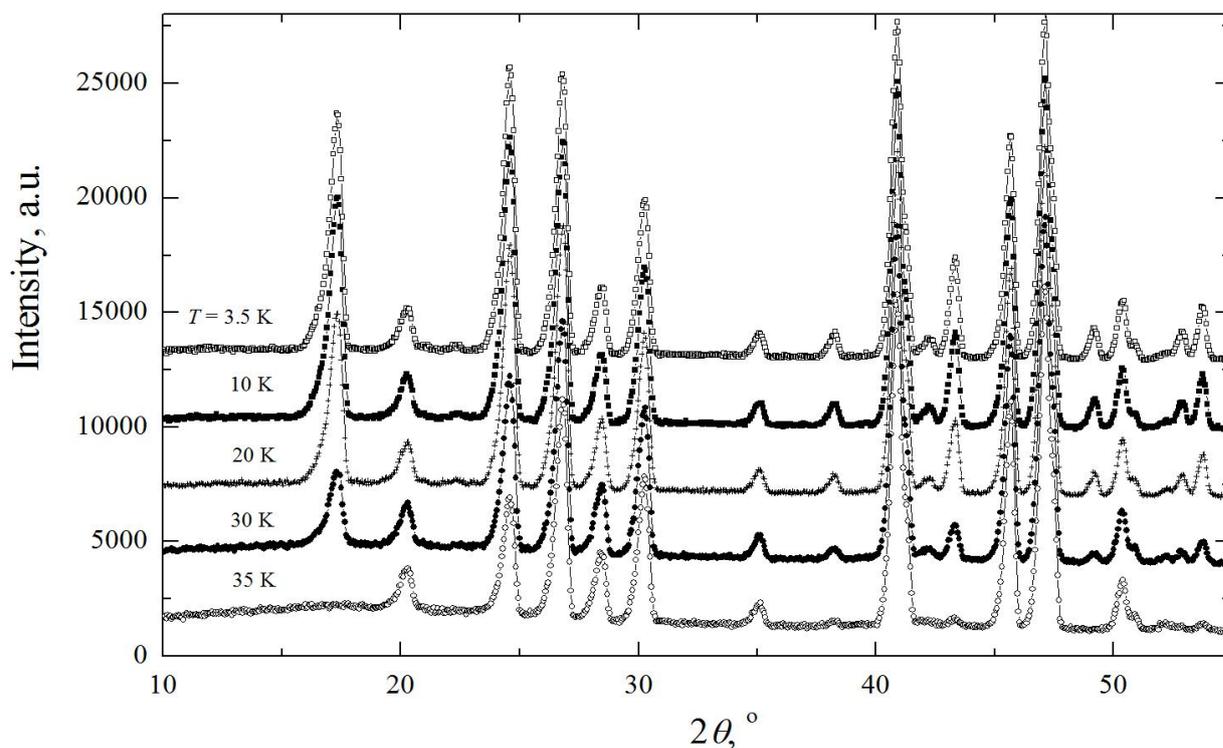


Рисунок 6 - Фрагмент картины нейтронной дифракции ($\lambda = 1.834 \text{ \AA}$ HRPD KAERI) для образца LiMnPO_4/H и ее эволюция в зависимости от температуры. Для наглядности кривые произвольно смещены по вертикали относительно кривой при $T = 35 \text{ K}$.

Температурная зависимость магнитного момента на ионе Mn для недопированного образца приведена на рисунке 7.

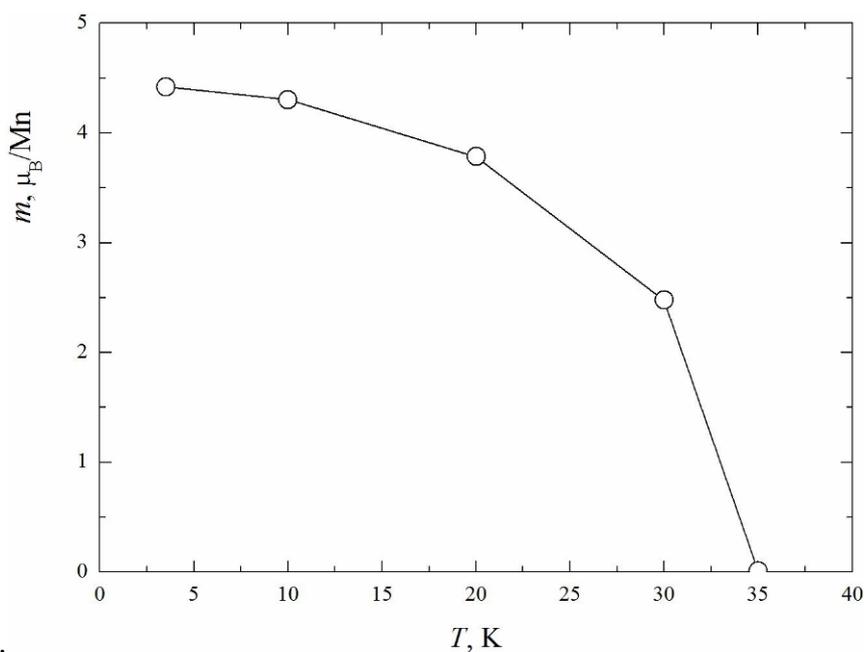


Рисунок 7 - Температурная зависимость магнитного момента на ионе Mn по данным дифракции нейтронов (т.е. когерентная составляющая) для образца LiMnPO_4/H .

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.

Отметим, что экспериментально определенный из дифракции магнитный момент иона марганца несколько занижен относительно чисто спинового значения для Mn^{2+} , равного $5 \mu_B$. Как видно из рисунка 7, даже при температуре 3.5 К магнитный момент равен $4.4 \mu_B$. Мы полагаем, что заниженное значение магнитного момента обусловлено эффектами ковалентности в оксидах (см., например, [30]). В рамках формализма, используемого при обработке дифракционных данных, предполагается, что магнитный момент локализован исключительно на магнитных катионах. Фактически, как следствие существенной примеси ковалентной связи, определенная часть нескомпенсированной спиновой плотности распределена в пространстве между катионами и анионами, а также находится на анионах [30]. Этот эффект и приводит к занижению магнитного момента рассчитанного по данным дифракции нейтронов, по сравнению с теоретическим значением, либо величиной, определенной из магнитных измерений.

Величину магнитного момента иона марганца возможно извлечь и из нейтронографических измерений в парамагнитной области. В этом случае на дифракционной картине должно присутствовать так называемое парамагнитное рассеяние. Для дифференциального сечения парамагнитного рассеяния на ион образца можно записать (см., например, [31]):

$$d\sigma_p/d\Omega = 2/3 c_{\text{Mn}} s(s+1) (r_0\gamma)^2 f^2(q), \quad (3)$$

где c_{Mn} – атомная концентрация ионов марганца, s – эффективное спиновое квантовое число иона марганца, r_0 – классический радиус электрона, γ – магнитный момент нейтрона в ядерных магнетонах, $f(q)$ – магнитный форм-фактор, отражающий реальное распределение электронов с нескомпенсированным спином для иона марганца. В принципе, в правой части выражения (1) все величины известны, кроме $s(s+1)$. Как видно из рисунка 8, нагрев образца выше температуры Нееля приводит к существенному увеличению некогерентного рассеяния (обе съемки в одинаковых условиях) за счет появления парамагнитного. Переведя разность интенсивностей при определенном угле рассеяния в величины дифференциальных сечений и учитывая температурную поправку на изменение интенсивности, мы определили, что $s(s+1) = 7.07$. Для чисто спинового магнетизма ($g=2$) это соответствует магнитному моменту на ион марганца, равному $4.4(1) \mu_B$. Таким образом, величины магнитного момента иона марганца, определенные как из когерентного так и некогерентного рассеяния нейтронов, практически совпадают.

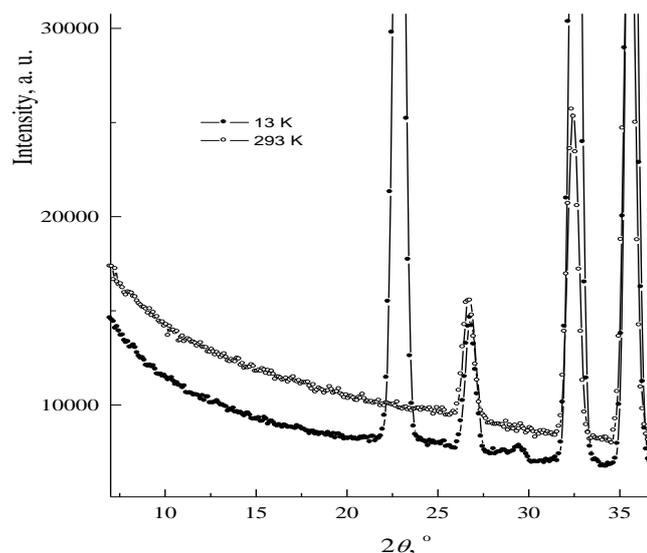


Рисунок 8 - Фрагмент картины нейтронной дифракции ($\lambda = 2.432 \text{ \AA}$) при 13 К и 293 К для образца $\text{LiMn}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_4$.

Обратимся теперь к магнитным свойствам легированных образцов. На рисунке 9 приведена температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости образца $\text{LiMn}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_4$.

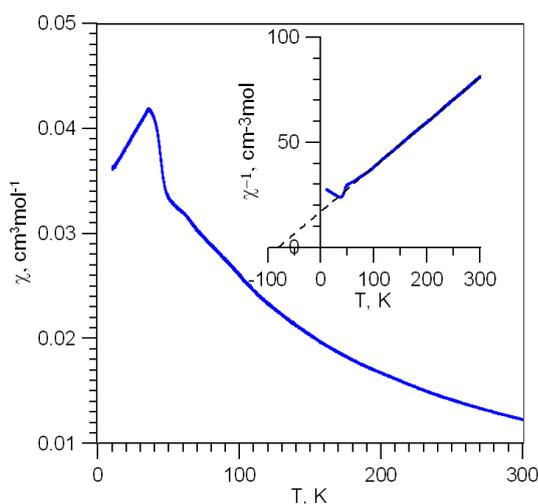


Рисунок 9 - Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{LiMn}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_4$ измеренной в поле 2кОе. На вставке – температурная зависимость обратной восприимчивости. Пунктир – закон Кюри-Вейсса.

Как видно из рисунка 9, в районе 35 К наблюдается отчетливо выраженный максимум восприимчивости, характерный для возникновения дальнего антиферромагнитного порядка. На вставке рисунка 9 приведена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости (χ^{-1}) исследуемого образца. Видно, что при $T > 70 \text{ К}$ зависимость $\chi^{-1}(T)$ хорошо описывается прямой линией. Это означает, что магнитная восприимчивость образца при этих температурах подчиняется закону Кюри-Вейсса [32] для парамагнетиков:

$$\chi = C_{\text{к}} / (T - \theta_{\text{п}}), \quad (4)$$

где C_K – постоянная Кюри, θ_p – парамагнитная температура Кюри. Отклонение от закона Кюри-Вейсса в области низких температур указывает на возникновение спиновых корреляций задолго до температуры Нееля. Парамагнитная температура Кюри, определенная путем экстраполяции линейной части к $\chi^{-1}(T) = 0$, равна -78.4 К. Отрицательное значение θ_p указывает на преимущественно антиферромагнитное взаимодействие между ионами Mn^{2+} . Экспериментально определенная постоянная Кюри равна 4.40 cm^3K/mol . Эффективный магнитный момент иона марганца, рассчитанный из величины C_K (для гиромагнитного отношения $g = 2$) равен $p_{эфф}(Mn^{2+}) = 5.94 \mu_B$. Приведенная величина близка к теоретическому значению $p_{эфф}(Mn^{2+}) = g [s(s + 1)]^{1/2} = 5.92 \mu_B$ для $s = 5/2$.

Мы обнаружили ряд нетривиальных особенностей в поведении магнитных свойств исследуемых образцов. На рисунке 10 в качестве примера приведены температурные зависимости намагниченности $LiMnP_{0.85}V_{0.15}O_4$, измеренные в различных магнитных полях при охлаждении образца в нулевом поле (zfc) и магнитном поле, равном полю измерения (fc).

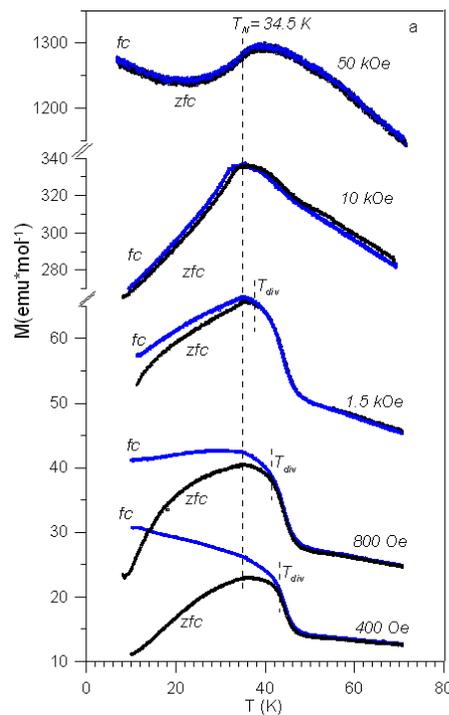


Рисунок 10 - Температурные зависимости намагниченности $LiMnP_{0.85}V_{0.15}O_4$, измеренные в различных магнитных полях при охлаждении образца в нулевом поле (zfc) и магнитном поле, равном полю измерения (fc): T_{div} – температура расхождения кривых, измеренных при (zfc) и (fc); T_N – температура Нееля.

Как видно, в низкотемпературной области (в окрестности температуры Нееля) наблюдается существенное различие в величинах намагниченности в экспериментах zfc и fc в относительно небольших магнитных полях. Увеличение магнитного поля приводит к исчезновению такого различия. Считается [33], что такое поведение намагниченности характерно для магнитно фрустрированных систем и служит аргументом в пользу существования спин-стекольной (SG) компоненты намагниченности. По нашему мнению, наблюдаемая термомагнитная необратимость и уменьшение расхождения между zfc и fc данными при увеличении внешнего магнитного поля обусловлена существованием доменной структуры в исследуемом антиферромагнетике и ее трансформацией в однодоменную конфигурацию. Детальный анализ этой ситуации изложен в нашей работе [34].

Результаты магнитных измерений дают основание утверждать, что в исследованных образцах при температурах выше $T_N = 34.5$ К существует магнитная негомогенность. Во-первых, как видно из рисунка 10, различие между zfc и fc кривыми намагниченности наблюдается и при температурах выше T_N , т.е. в отсутствие дальнего магнитного порядка. Этот эффект заметно подавляется при увеличении магнитного поля. Во-вторых отклонение от закона Кюри-Вейсса для парамагнетиков в районе 70 К указывает на возникновение спиновых корреляций задолго до температуры Нееля. Возникновение магнитных неоднородностей в парамагнитной фазе $\text{LiMnP}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_4$ было установлено и путем анализа величины χ^*T (подробности в нашей работе [34]). Отметим, что обнаруженные особенности в поведении магнитных свойств в парамагнитной области не являются следствием допирования ионами ванадия. Такие особенности мы наблюдали для всех исследованных образцов и являются они, на наш взгляд, следствием структурной анизотропии. Для объяснения обнаруженного эффекта полезно проанализировать детали кристаллического строения LiMnPO_4 . Литий – марганцевый фосфат 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 (MnO_6) (см. рисунок 11).

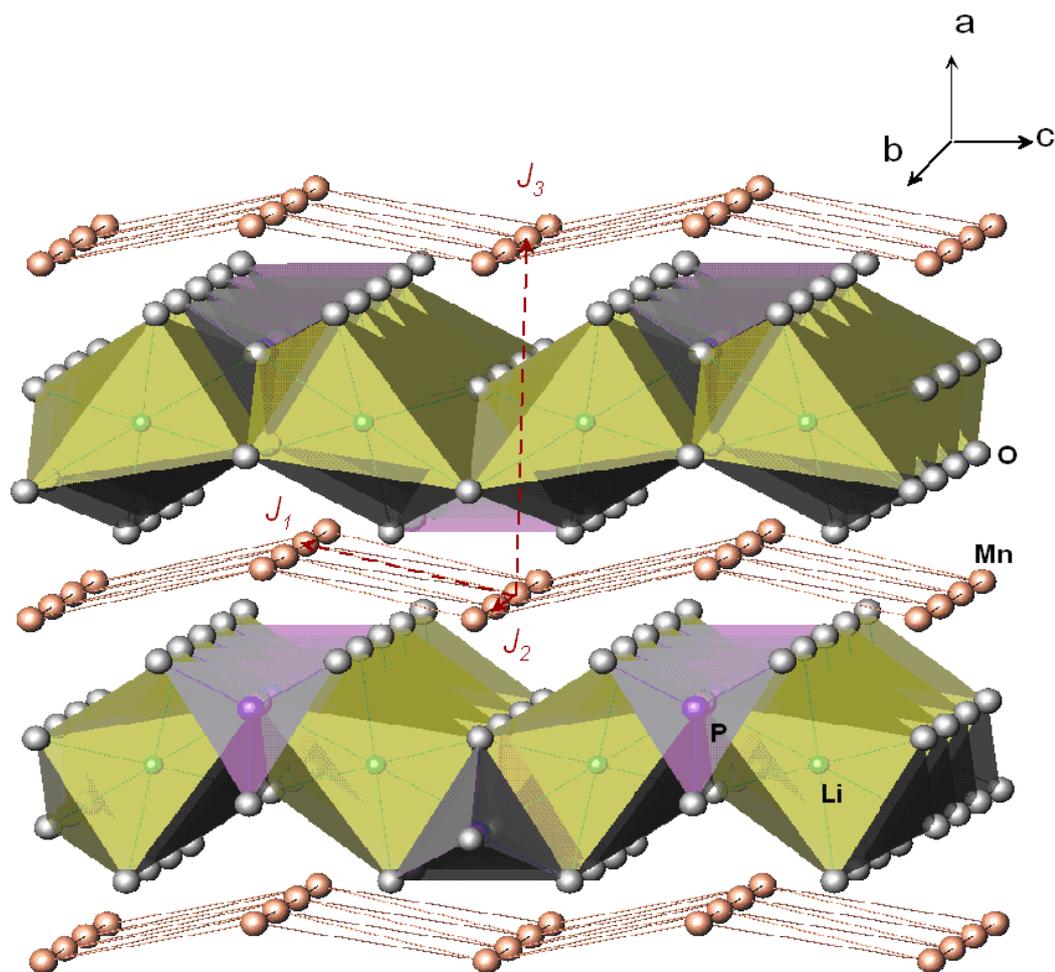


Рисунок 11 - Фрагмент кристаллической структуры LiMnPO_4 .

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 $\sim 6 \text{ \AA}$, в то время как внутри гофрированного слоя существуют межатомные расстояния не превышающие 4 \AA . 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. рисунок 11) порождает анизотропию обменных взаимодействий, которая может быть причиной наблюдаемых магнитных эффектов. Авторы [35] провели расчеты, позволившие определить величины обменных параметров, и показали, что для каждого иона марганца имеются три значимых обменных параметра: $J_1 = -1.16 \text{ meV}$, $J_2 = +0.38 \text{ meV}$ и $J_3 = -0.50 \text{ meV}$ (см. рисунок 11). Мы полагаем, что при температурной эволюции магнитного состояния LiMnPO_4 разыгрывается следующий сценарий. Как выше показано, в области низких температур реализуется трехмерное антиферромагнитное упорядочение ионов 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 сохраняются спиновые корреляции цепочечного и плоскостного типа, контролируемые более сильным внутрислоевым обменом. Таким образом, по нашему мнению специфика кристаллической структуры оливина в LiMnPO_4 приводит к тому, что переход антиферромагнетик (AF) \rightarrow парамагнетик (P) происходит по схеме $(3D)AF \rightarrow$ антиферро- и ферромагнитные цепочечные и плоскостные спиновые корреляции \rightarrow P.

Как выше уже отмечалось, для получения разупорядоченного состояния исследуемых образцов мы предполагали использовать облучение быстрыми нейтронами. Однако перед облучением этих образцов мы были вынуждены провести некое инициативное исследование, обусловленное нижеследующим. При стандартных облучениях в ядерном реакторе ИВВ-2М, флюенс быстрых нейтронов, полученный образцом, рассчитывается из данных по энерговыработке реактора за время облучения. В случае переменных мощностных режимов реактора ошибка в определении расчетного флюенса может достигать 20 – 25 %. По этой причине при облучении образцов мы используем так называемые индикаторы сопровождения на основе иттриевого феррограната. При этом используется следующий принцип определения флюенса. В предшествующей нашей работе [36] было показано, что относительные изменения периода решетки $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ $\Delta a/a_0$ (a_0 – период решетки до облучения, Δa – радиационное приращение периода решетки) при облучении быстрыми нейтронами при температурах не выше 400 К описываются следующим выражением:

$$\Delta a/a_0 (\%) = 0.774 [1 - \exp(-\beta\Phi)], \quad (5)$$

где Φ - флюенс быстрых нейтронов, β - кинетический коэффициент, пропорциональный сечению упругого рассеяния быстрых нейтронов катионами, их количеству в единичном объеме и среднему поврежденному объему, приходящемуся на один первично выбитый быстрым нейтроном атом. Для оксидов, содержащих катионы $3d$ - и $4f$ -переходных металлов, численное значение $\beta = 2.8 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ [37]. Таким образом, проведя измерения периода решетки индикатора сопровождения на основе $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, можно определить флюенс быстрых нейтронов.

В связи с отсутствием в настоящий момент материала для изготовления индикаторов на основе $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, мы провели небольшое исследование с целью установить, возможно ли использовать в качестве индикаторов имеющиеся в наличии легированные гадолинием образцы гранатов системы $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0.75, 1.5$). Потенциальная неопределенность обусловлена тем, что естественная смесь изотопов гадолиния, используемая при приготовлении образцов этой системы, содержит изотопы Gd^{155} и Gd^{157} , сильно поглощающие тепловые нейтроны [38], также присутствующие в значительном количестве в спектре излучения ядерного реактора. Известно

[39], что энергичные ядра отдачи гадолиния, образующиеся в результате реакции ($n;\gamma$) на тепловых нейтронах, приводят к дополнительному повреждению (по сравнению с повреждениями быстрыми нейтронами) приповерхностного слоя образца. Поскольку измерения периодов решетки были выполнены рентгеновским методом с использованием $\text{CuK}\alpha$ - излучения, которое также относительно неглубоко проникает в образец, то в этом случае возможны существенные искажения результатов. По этой причине при облучении индикаторов на основе $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0.75, 1.5$) мы использовали кадмиевые чехлы толщиной ~ 1 мм, отсекающие нейтроны тепловых энергий. Как видно из рисунка 12, в этом случае вполне возможно использовать легированные гадолинием образцы гранатов в качестве индикаторов сопровождения. Отметим, что при этих исследованиях мы измеряли и магнитные свойства образцов, радиационное поведение которых представляет самостоятельный интерес. Основные результаты упомянутых исследований опубликованы в нашей работе [40].

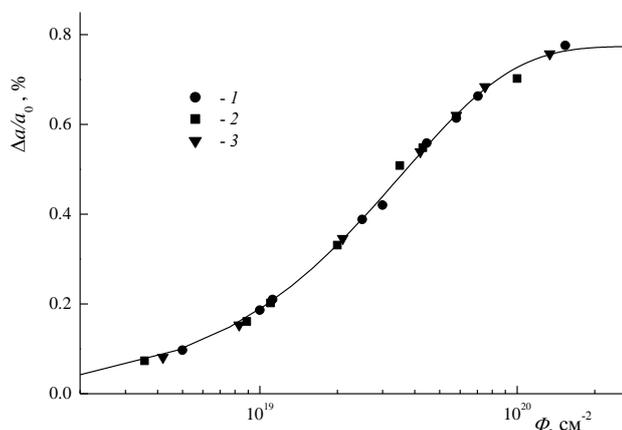


Рисунок 12 - Зависимости относительного радиационного приращения периода решетки для образцов $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от флюенса быстрых нейтронов: 1 – $x = 0$, 2 – $x = 0.75$, 3 – $x = 1.50$

На рисунке 13 приведены рентгенограммы для образца $\text{LiMnP}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_4$ до и после облучения флюенсом быстрых нейтронов $1.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$. Как показывает опыт [37], при облучении таким флюенсом весь объем облучаемого оксида неоднократно подвергнут воздействию каскадов атом-атомных смещений, вызванных первично выбитым быстрым нейтроном атомом. Сопоставление рентгенограмм до и после облучения показывает, что симметрия кристалла не поменялась. Вместе с тем, на рентгенограмме облученного образца обращает на себя внимание существенное уменьшение (примерно в два раза) интенсивности брэгговских рефлексов и появление диффузного рассеяния в интервале углов 25-40 градусов.

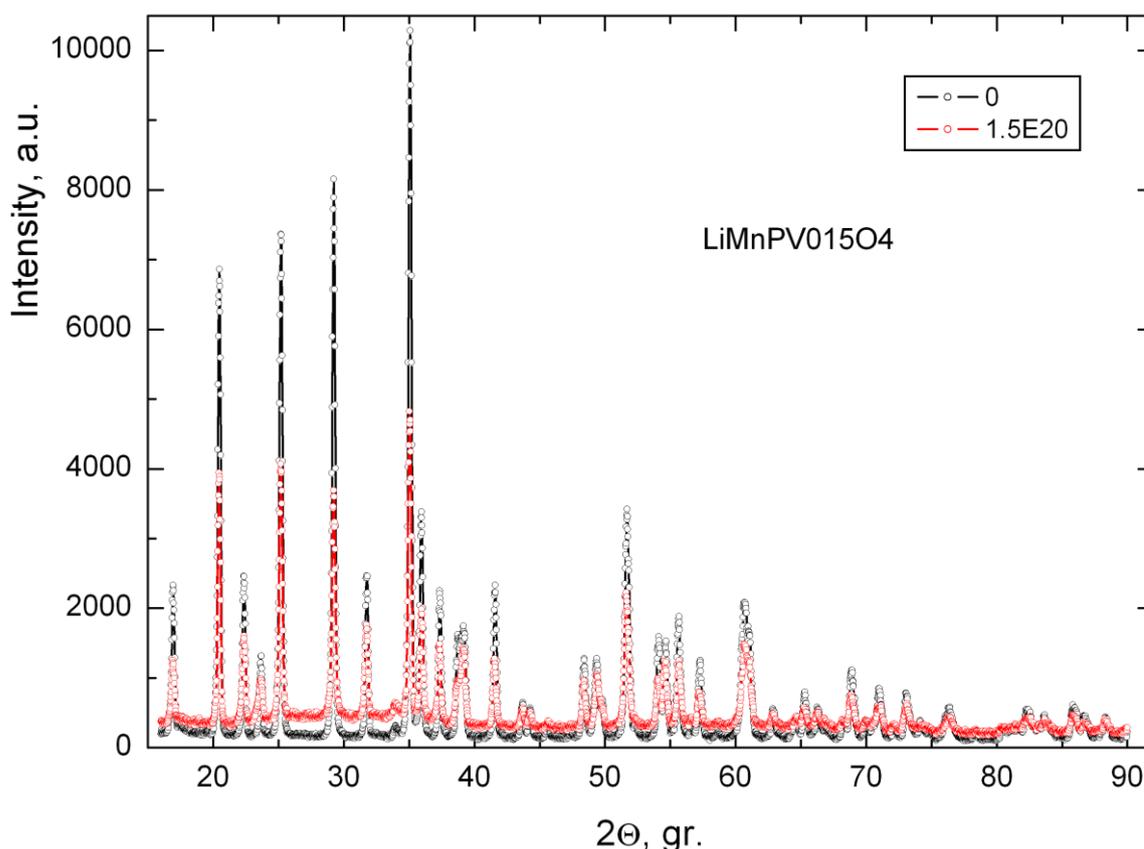


Рисунок 13 - Картины рентгеновской дифракции для образца $\text{LiMnP}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_4$ до и после облучения флюенсом быстрых нейтронов $1.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$, измеренные при 295 К.

Аналогичные изменения претерпевает и нейтронограмма облученного образца. Такие дифракционные картины характерны для двухфазного состояния – кристаллического и аморфного. Количественный анализ кристаллической части образца показал, что существенных изменений структурных параметров после облучения не происходит. Отметим, что полученные результаты, в принципе, не исключают относительно небольшой (5-6 %) инверсии лития и марганца. Такова точность определения этих параметров. Относительно происхождения аморфной фазы. Мы полагаем, что её образование является следствием перераспределения катионов по неэквивалентным кристаллографическим позициям при облучении. Статистическое перераспределение катионов с существенно различающимися ионными радиусами неизбежно приводит к большим неоднородным смещениям ионов и, как следствие, аморфизации по дисторсионному механизму. По-видимому, структура оливина неустойчива относительно статистического перераспределения катионов при облучении. С аналогичными случаями мы сталкивались при облучении оксидов со структурой граната и перовскита [36, 41]. Наблюдаемое после облучения изменение структурного состояния приводит к разрушению антиферромагнетизма. Признаков образования какого-либо типа дальнего магнитного порядка в области низких температур мы не обнаружили. Температурная зависимость магнитной восприимчивости облученного образца в интервале температур (20-300 К) подчиняется закону

Кюри-Вейсса с парамагнитной температурой Кюри $\theta_p = -9$ К. Этот факт указывает, что эффективный обмен при облучении уменьшается почти на порядок. Это и является, по-видимому, причиной отсутствия дальнего магнитного порядка в облученном образце.

4.2 Магнитные особенности полупроводниковых соединений типа A^2B^6 , легированные 3d-ионами ($Zn_{1-x}Fe_xSe$, $Zn_{1-x}Ni_xO$, $Zn_{1-x}Co_xS$)

Интерес к исследованиям физических свойств легированных магнитоактивными ионами двойных соединений $A^{II}B^{VI}$ в последнее десятилетие связан с перспективами их использования в электронно-оптических устройствах [42, 43] и приборах спинтроники [44]. Как материалы для спинтроники, вышеуказанные вещества относятся к классу разбавленных магнитных полупроводников (РМП) и привлекательны для создания полупроводниковых магнетиков.

Для полупроводниковых матриц $A^{II}B^{VI}$ характерны, в основном, достаточно простые кристаллические структуры, относящиеся к плотноупакованным [45, 46]: структура сфалерита (г.ц.к. кристаллическая решетка), либо вюрцита (гексагональная решетка). К классу классических кубических соединений относится кристалл ZnSe, а к гексагональным соединениям, полученным в условиях равновесной термодинамики, относятся, например, кристаллы ZnO. Для многих соединений II-VI, в особенности для сульфида цинка ZnS, в высокой степени характерен полиморфизм [45, 47]. Одним из замечательных свойств рассматриваемого типа веществ является то, что некоторые из них способны образовывать друг с другом квазибинарные системы (путём катионного и/или анионного замещения) [46].

Разнообразие физических явлений в соединениях $A^{II}B^{VI}:M$ ($M=3d$ - ион) обусловлено существованием в них незаполненной электронной оболочки входящего в состав магнитоактивного иона, обуславливающей наличие локализованных магнитных моментов в твёрдом теле. Характерность сильных электронных корреляций [48, 49] предоставляет ещё одну возможность для целенаправленного формирования зонных характеристик и магнитных свойств полупроводника. В настоящее время синтезированы и активно исследуются свойства метастабильных фаз $Zn_{1-x}M_xO$ [49], которые как раз и относятся к соединениям с указанным свойством. Как показывают исследования [50, 51, 52], открываются широкие перспективы для управления интересующими физическими свойствами варьированием концентрации, сорта внедренных ионов, выбором матрицы легирования.

Таким образом, актуальность исследования тонких особенностей физических свойств легированных магнитоактивными ионами соединений $A^{II}B^{VI}$ определяется, во-первых, использованием этих объектов как модельных, во-вторых, широкими возможностями прецизионной настройки параметров кристаллической и электронной структуры рассматриваемых соединений путём варьирования их химического состава, что и определяет направления поисков

путей разработки новых функциональных материалов на их основе.

Одной из основных проблем физики РМП на сегодняшний день по-прежнему остаётся задача синтеза веществ для спинтроники, 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 магнитоупорядоченного состояния. В 2000 г. (Dietl, et.al., [53]) 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.) полупроводник, ферромагнитный в диапазоне температур, включая комнатные и выше, путем легирования немагнитной матрицы магнитоактивными ионами. Отмеченная работа послужила стимулом для экспериментальных попыток синтезировать вышеописанный магнитный полупроводник. Однако полученные на сегодняшний день результаты носят скорее противоречивый характер (ср., напр., [54] и [55]). Серьёзной проблемой синтеза РМП на основе $A^{II}B^{VI}$ является плохая растворимость целого ряда магнитоактивных ионов в полупроводниковой матрице [56].

С точки зрения конструирования электронно-оптических приборов на базе наиболее перспективных для этой цели РМП на основе A^2B^6 широкое внимание уделяется изучению внутрицентровых переходов внедренных магнитоактивных ионов. Имеются данные [57], указывающие на возможность эффективного управления электронной структурой в РМП с $3d$ -ионами на основе соединений II-VI. 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).

Известно, что в твёрдых растворах $A^{II}_{1-x}M_xB^{VI}$ (М - $3d$ -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. Нейтронографическими исследованиями [58-63], проведенными сотрудниками Отдела работ на атомном реакторе Института физики металлов УрО РАН, показано, что в легированных магнитоактивными ионами полупроводниках $A^{II}B^{VI}$ могут формироваться пространственные нанонеоднородности кристаллической структуры – локально-деформированные состояния.

С другой стороны, не меньший интерес представляют метастабильные фазы РМП – с кристаллической структурой, не характерной для исходной основы легирования. Так, при различии типов кристаллических структур чистого ZnO (структура вюрцита) и чистых оксидов $3d$ -металлов (преимущественно, структура каменной соли), оказалось возможным синтезировать твёрдые растворы $Zn_{1-x}M_xO$ (M=Mn, Fe, Co, Ni), обладающие структурой NaCl при комнатной

температуре, как с большой, так и с относительно малой (менее 10%) концентрацией магнитоактивной примеси. Было показано [64], что свойства, обусловленные сильными корреляциями в электронной системе, отражаются в тонких особенностях кристаллической структуры соединения $Zn_{0.7}Ni_{0.3}O$, а именно в появлении тенденций к формированию сверхструктуры через возникновение предпереходных деформаций от кубической к гексагональной решётке.

Целью проведённой работы было – 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 атомов халькогена в формировании особенностей кристаллической структуры и его влиянии на магнетизм соединений.

Сформулированная цель работы конкретизируется следующими задачами.

- Аттестация, исследование структуры и магнитного состояния образцов твёрдых растворов $Zn_{1-x}Ni_xO$, из ряда метастабильных фаз систем с сильными электронными корреляциями $Zn_{1-x}M_xO$ ($M=3d$ -ион). Выявление и анализ возможных тенденций формирования неоднородностей кристаллической структуры в соединениях.
- Аттестация, исследование структуры и магнитного состояния монокристаллов твёрдых растворов $Zn_{1-x}M_xS_ySe_{1-y}$ ($M=Fe, Cr$ – ян-теллеровские ионы в тетраэдрическом окружении; $M=Co$ – не ян-теллеровский ион) с содержанием $3d$ -иона $x \sim 0.001$ – 0.01 (в пределах которого протяжённость индуцируемых ян-теллеровскими ионами структурных неоднородностей не меняется [58, 59]), в широком диапазоне диаграммы растворимости по халькогену. Выявление и анализ поведения характеристик индуцированных легированием нанонеоднородностей кристаллической структуры $Zn_{1-x}M_xS_ySe_{1-y}$ в зависимости от параметра y . Изучение влияния атомов халькогена исходного соединения на характеристики структурных неоднородностей, создаваемых магнитоактивными ионами.
- Обобщение и систематизирование результатов структурных исследований по типам кристаллических структур, характеру локального окружения внедренного $3d$ -иона. Сопоставление полученных данных с данными измерений магнитных свойств.
- Изучение влияния концентрации $3d$ -иона на возможность формирования/подавления модулированных сверхструктур в исследуемых системах, что представляется особенно важным, поскольку для $s,p-d$ -обмена, характерного для исследуемых полупроводников, тенденции к установлению дальнего магнитного порядка зависят также от степени упорядоченности в подсистеме магнитоактивных ионов в матрице легирования.

Основными методами исследования были дифракция нейтронов и рентгеноструктурный анализ. Основным подходом для достижения цели работы был 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 позволили выявить сформированные нанонеоднородности кристаллической структуры, оценить их протяжённость в различных кристаллографических направлениях и, в ряде случаев, обнаружить тенденции к упорядочениям искажений или зарождению сверхструктур. Полученная в результате дифракционных экспериментов информация, совместно с данными исследований магнитных свойств и зонных характеристик соединения, позволяет анализировать механизмы целенаправленного формирования интересующих свойств в полупроводниках.

В работе использовались: монокристаллы кубических соединений $Zn_{1-x}Co_xS$, $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x \sim 0.001 \div 0.01$), $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_ySe_{1-y}$ ($y = 0, 0.2, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$) и системы с катионным замещением $Zn_{0.99}Cd_{0.01}Se$, синтезированные из газообразной фазы методом химического транспорта, средний линейный размер которых составлял ~ 0.5 см; поликристаллы кубических метастабильных фаз $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0.01, 0.05, 0.3, 0.4$), полученные посредством закалки с высокой температурой (1470 К) и наложением внешнего гидростатического давления (7.7 ГПа). Проведенная дифракционными методами аттестация образцов показала, что все использованные в работе монокристаллы $ZnS(Se):M$ (M – чужеродный ион) имеют структуру сфалерита; основной структурный мотив поликристаллов $Zn_{1-x}Ni_xO$ соответствует пространственной группе $Fm\bar{3}m$.

Нейтроннографические исследования проводились на нейтронном дифрактометре, приспособленном для исследований монокристаллов (ГЭК-7б на реакторе ИВВ-2М). Описание дифрактометра ГЭК 7б приведено в [65]. Программное обеспечение дифрактометра позволяет задавать различные траектории сканирования в обратном пространстве, что оптимизирует установку для проведения исследований на монокристаллах.

Рентгеноструктурные исследования образцов проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ.

Данные о локальных наноразмерных деформациях были получены путём профильного анализа дифракционных картин, согласно описанию, приведённому в [58-63].

Перейдём теперь к описанию и обсуждению экспериментальных данных, полученных в ходе выполнения проекта на выбранных образцах РМП $A^{II}B^{VI}$ с 3d- ионами. На рисунке 14 приведены наиболее информативные участки дифрактограмм рефлексов (004) и (220) монокристаллов $Zn_{0.99}Co_{0.01}S$, измеренных в направлениях $\langle 110 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ соответственно, при температурах $T = 300K$ и $78K$ [66]. Подобные картины были получены и на кристалле $Zn_{0.99}Co_{0.01}Se$. В окрестности оснований брэгговских рефлексов на нейтронограммах наблюдается небольшой по величине диффузный вклад, не характерный, в частности, для монокристаллов недопированного ZnSe [58].

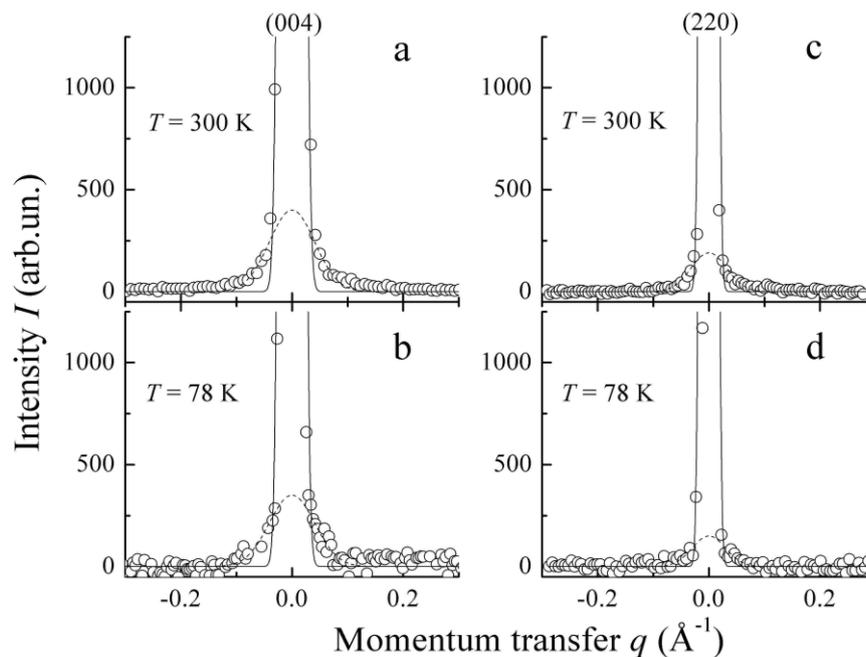


Рисунок 14 - Профильный анализ рефлексов (004) (a, b) и (220) (c, d) кристалла $Zn_{0.99}Co_{0.01}S$, сканированных в направлениях $\langle 110 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ соответственно, при $T=300$ К (a, c) and $T=78$ К (b, d). о – результаты эксперимента; сплошными кривыми проведены гауссовы профили брэгговских пиков; пунктирными линиями обозначен диффузный вклад в их окрестности.

Профильный анализ нейтрон-дифракционных картин показал следующую зависимость параметров наблюдаемого диффузного вклада в рассеяние от температуры: с охлаждением, при неизменности полуширины профиля, интенсивность диффузного максимума уменьшается. Описанное поведение диффузных максимумов с температурой и топология отличаются от экспериментальной ситуации, когда исходный полупроводник II-VI легирован ионами, являющимися в тетраэдрическом окружении кубического поля ян-теллеровскими, когда эффекты диффузного рассеяния по мере понижения температуры становятся более компактными в пространстве переданного импульса (размеры деформированных микрообластей в соединениях данного класса существенно возрастают в области низких температур) [58, 5 Phase Diagram and 9]. Таким образом, для кристаллов $Zn_{0.99}Co_{0.01}S$ и $Zn_{0.99}Co_{0.01}Se$ также характерны неоднородные области структуры, форма которых близка к сферической. Средняя протяжённость неоднородностей в $Zn_{0.99}Co_{0.01}S(Se)$ составляет 7-9 нм. С охлаждением исходная кристаллическая решётка стремится подавить индуцированные ионами кобальта неоднородности путём понижения средних амплитуд поперечных атомных смещений во всех кристаллографических направлениях. Поскольку конфигурация внешних электронов двухвалентного кобальта – $3d^7$, то он не является в тетраэдрическом поле ионов халькогена электронным ян-теллеровским $3d$ -ионом. Наиболее вероятно, что обнаруженные в нашем нейтрон-дифракционном эксперименте эффекты диффузного рассеяния, обусловленные поперечными смещениями ядерной плотности, связаны с модами E-типа [67]. По мере понижения температуры кристалла $Zn_{1-x}Co_xS(Se)$ ($x = 0.01$) (в нашем случае

ниже 300К) амплитуды поперечных длинноволновых акустических фононов постепенно снижаются, что уменьшает контраст относительно малых по амплитуде низкочастотных динамических деформаций в кристаллической решетке.

Для углубления понимания природы формирования искажённых нанобластей структуры при легировании полупроводников II-VI ионами переходных металлов, дополнительно, методом дифракции тепловых нейтронов нами исследовано структурное состояние кристалла $Zn_{0.99}Cd_{0.01}Se$ при 78К и 300К. Ионы Cd^{2+} при легировании в $ZnSe$ не являются ян-теллеровскими, а ионный радиус Cd^{2+} существенно превышает соответствующие габариты $3d$ - элементов [68]. Дифракционные картины данного кристалла, измеренные между узлами (040) – (400) и (200) – (400) включают в себя только брэгговские рефлексы гранцентрированной кубической решетки [68].

Из величины полуширины диффузного максимума на рисунке 15 находим средний размер искаженной нанобласти вдоль направления $\langle 110 \rangle$ - 5.5nm. Размер искаженной микрообласти вдоль направления $\langle 010 \rangle$ в пределах погрешности эксперимента также составляет 5.5nm [68]. Это означает, что локальные деформации кристаллической решетки кристалла $Zn_{0.99}Cd_{0.01}Se$ на плоскости обратной решетки (001) являются изотропными. Этот факт, по нашему мнению, является принципиальным, поскольку нанодеформации кристалла $ZnSe$ легированного $3d$ -элементами анизотропны в данной плоскости обратной решетки [58, 59].

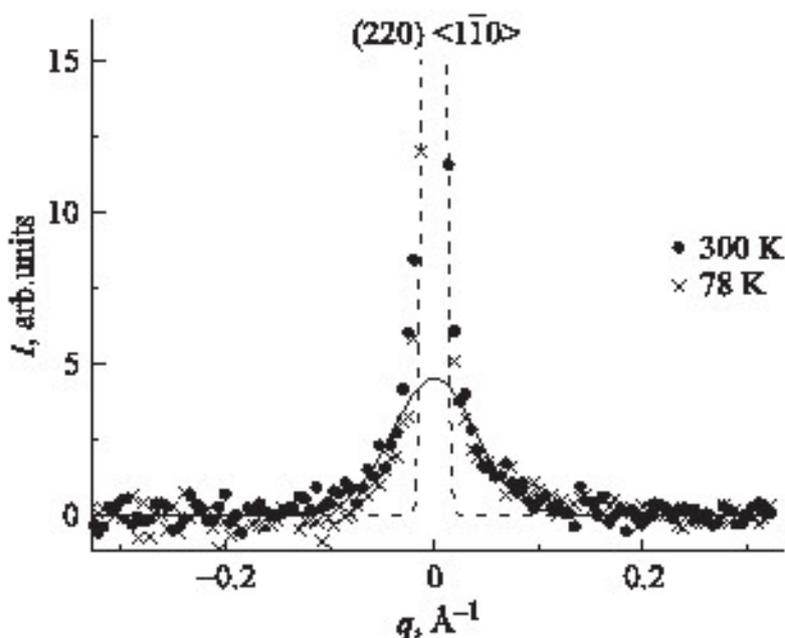


Рисунок 15 - Картины нейтронной дифракции монокристалла $Zn_{0.99}Cd_{0.01}Se$ около узла обратной решетки (220) вдоль кристаллографического направления $\langle 1 -1 0 \rangle$, измеренные при 300К (●) и 78К (×).

На рисунке 15 также приведены результаты измерений при температуре 78К. Как видно из этих рисунков, эффекты диффузного рассеяния нейтронов в пределах погрешности нашего эксперимента не зависят от температуры.

На рисунке 16 приведена зависимость параметра элементарной ячейки a от состава для соединений $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_ySe_{1-y}$ [69, 70, 71, 72, 73], полученная в нашем нейтронографическом эксперименте при температуре $T=300K$, из которой следует, что усреднённая кристаллическая решётка соединений $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_ySe_{1-y}$ в высокой степени соответствует ГЦК-решётке, и априорно свойственная ей степень деградации в результате анионного замещения, при синтезе методом химического транспорта, не показывает аномалий в зависимости от химического состава. Профильный анализ рефлексов образца $Zn_{0.999}Fe_{0.001}Se$ показал, что с понижением температуры высоты диффузных максимумов возрастают, сопровождаясь уменьшением их полуширин.

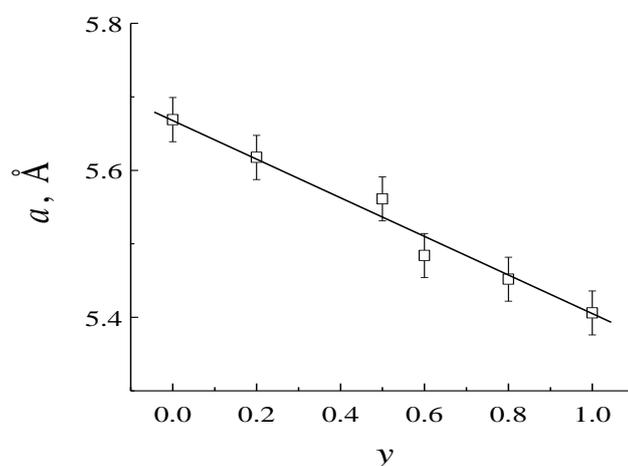


Рисунок 16 - Зависимость параметра $a(y)$ элементарной ячейки в системе кубических соединений $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_ySe_{1-y}$.

Данные о средней величине протяженности нанонеоднородностей кристаллической структуры $Zn_{0.999}Fe_{0.001}Se$, полученного из газообразной фазы, приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Размеры структурной неоднородности L для разных типов сдвиговых смещений в кристалле $Zn_{0.999}Fe_{0.001}Se$ при температурах 300 К и 78 К

| Типы смещений | | (220) $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ | (022) $\langle 100 \rangle$ 3.0 | (400) $\langle 011 \rangle$ 3.0 |
|---------------|------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| нм | $T=300\text{ K}$ | 12 | 10 | 4 |
| | $T=78\text{ K}$ | 27 | 16 | 11 |

Наибольшая протяженность неоднородных областей структуры при $T=78\text{ K}$ в исследованном соединении соответствует кристаллографическому направлению $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, что, как отмечалось в

работах [58, 73], указывает на тетрагональный тип искажений решётки. Согласно данным нашего нейтронографического эксперимента, в ряду твёрдых растворов $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_ySe_{1-y}$ оцененные средние размеры искажённых нанобластей кристаллической структуры в различных кристаллографических направлениях не зависят от параметра y , соответствующие значения совпадают со значениями, приведёнными в таблице 2.

Картины рассеяния нейтронов исследованных кристаллов с различным уровнем замещения по халькогену, измеренные при комнатной температуре в окрестности узла обратной решетки (220) вдоль направления $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, показывают одинаковые ширины диффузных максимумов в пределах погрешности нашего эксперимента и уменьшение их интенсивности с увеличением содержания серы в соединении. Полученный результат означает, что при переходе от ZnSe к ZnS реакция кристаллической решётки на возмущение со стороны внедрённого $3d$ - иона ослабевает.

Однако в сечении (110) обратной решётки в системе кубических кристаллов $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_ySe_{1-y}$ картины рассеяния нейтронов демонстрируют тенденцию, совершенно отличную от описанной выше. На рисунке 17 представлены результаты нейтронографической съёмки монокристаллов при комнатной температуре в окрестности узла (400) вдоль направления $\langle 011 \rangle$. Как видно из полученных данных, с увеличением содержания серы в соединении диффузный вклад в рассеяние нейтронов в окрестности брэгговского пика существенно возрастает.

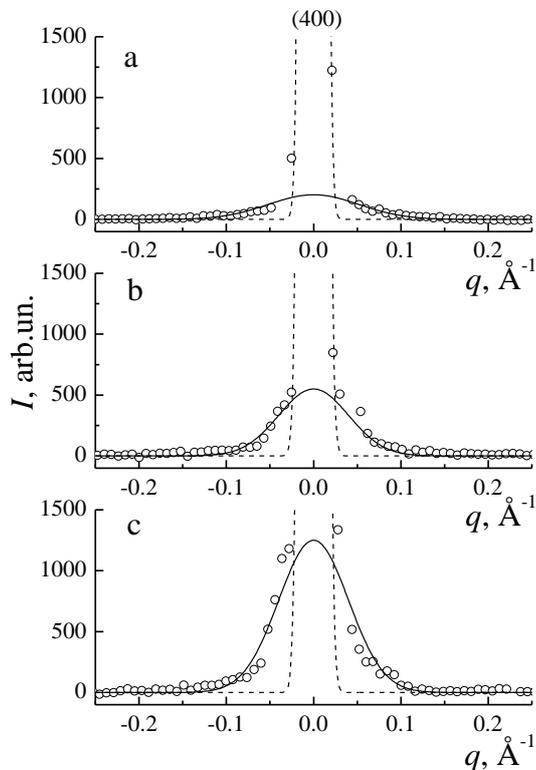


Рисунок 17 - Картины нейтронной дифракции монокристаллов $Zn_{0.999}Fe_{0.001}Se$ (a), $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_{0.6}Se_{0.4}$ (b) и $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_{0.8}Se_{0.2}$ (c), измеренные при 300К около узла обратной решетки (400) вдоль кристаллографического направления $\langle 011 \rangle$.

На рисунке 18a,b представлены дифракционные картины кристаллов рассматриваемой системы твёрдых растворов для $y = 0$ и 0.5 , измеренные при температуре 300K вдоль симметричного направления плотной упаковки ионов – $\langle 1\bar{1}0 \rangle$.

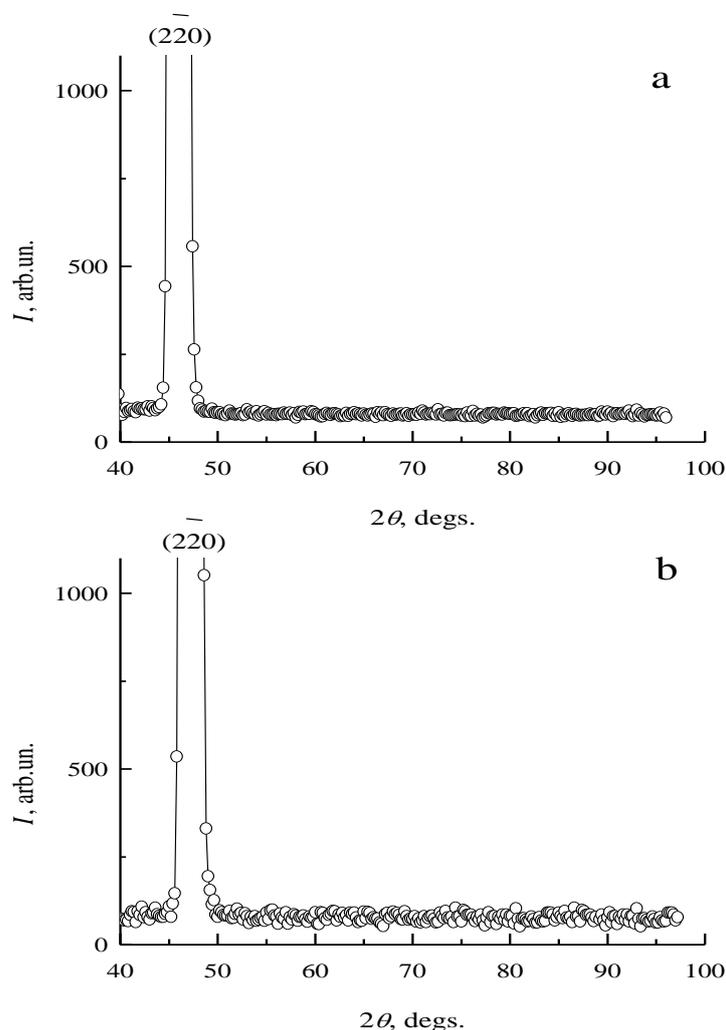


Рисунок 18 - Картины нейтронной дифракции монокристаллов $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{Se}$ (a), $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ (b), измеренные при 300K вдоль кристаллографического направления $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ относительно узла обратной решетки ($2\bar{2}0$).

На картине нейтронной дифракции соединения $\text{Zn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}$, представленной на рис.6, которая была измерена при тех же условиях, что и данные рисунку 18, относительно узла ($2\bar{2}0$) в кристаллографическом направлении $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, имеет место не монотонный характер зависимости фона. На нейтронограмме легированного малым количеством ионов железа кристалла сульфида цинка в угловом интервале $40^\circ < 2\theta < 100^\circ$ наблюдаются небольшие по величине и широкие в обратной решетке диффузные максимумы. Их дифракционные индексы соответствуют волновым векторам

$$\mathbf{q} = N(-1/3; 0; 1/3) 2\pi/a \quad (N = 1, 2, 3) \quad (6)$$

Это означает, что в исследуемом нами соединении имеют место небольшие по величине продольные корреляции ионов. Оцененные величины этих корреляций составляют $\approx 20E$.

Следует принять во внимание, что сульфид цинка в зависимости от условий его получения может кристаллизоваться в виде кубического сфалерита или гексагонального вюрцита [45]. Кроме сфалерита и вюрцита у ZnS имеется множество структур, переходных между ними, так называемые политипы. Политипия – явление характерное для некоторых плотно упакованных и слоистых структур. Политипы – это структуры, построенные из одних и тех же слоев с разной последовательностью их чередования вдоль оси c гексагонального вюрцита. Параметры решеток у политипов в плоскости слоя неизменны, а в направлении, перпендикулярном слоям, различны, но всегда кратны расстоянию между ближайшими слоями. Более десяти политипных модификаций обнаружено у монокристаллов ZnS. Часто реализующимися в природе гексагональными модификациями соединения ZnS являются структуры $2H$ с наиболее коротким периодом решетки вдоль оси c и $6H$ с гексагональным периодом, равным $3c$. (Тип ячейки: nH означает структуру с n -слойным периодом повторяемости вдоль оси c и примитивной гексагональной ячейкой H .)

С учетом изложенной выше информации, наличие слабых по интенсивности диффузных максимумов с волновыми векторами (1) на дифракционной картине рисунка 19 можно рассматривать как признак существования предпереходных деформаций между ГЦК и гексагональной- $6H$ структурами. Именно вдоль направления плотной упаковки ионов должны проявляться, прежде всего, эффекты нестабильности ГЦК решетки. В рамках этих представлений следует считать, что сверхструктура (1) в кубических соединениях $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_ySe_{1-y}$ определяет начальную степень кооперативной нестабильности их кристаллической решетки. Таким образом, в кубической кристаллической решётке кристаллов $A^{II}B^{VI}$ с анионным замещением $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_ySe_{1-y}$ проявляются, главным образом, две тенденции к упорядочениям искажений: 1) в результате легирования ян-теллеровскими $3d$ - ионами в сопровождении эффектов самоорганизации [60]; 2) вследствие склонности к политипии, присущей исходной матрице легирования. Представленные в наших работах [71, 72] данные, в сопоставлении с данными работы [60], указывают на то, что в кристаллах $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_ySe_{1-y}$ обе тенденции к формированию сверхструктур стремятся реализоваться со значительными различиями в величине периода.

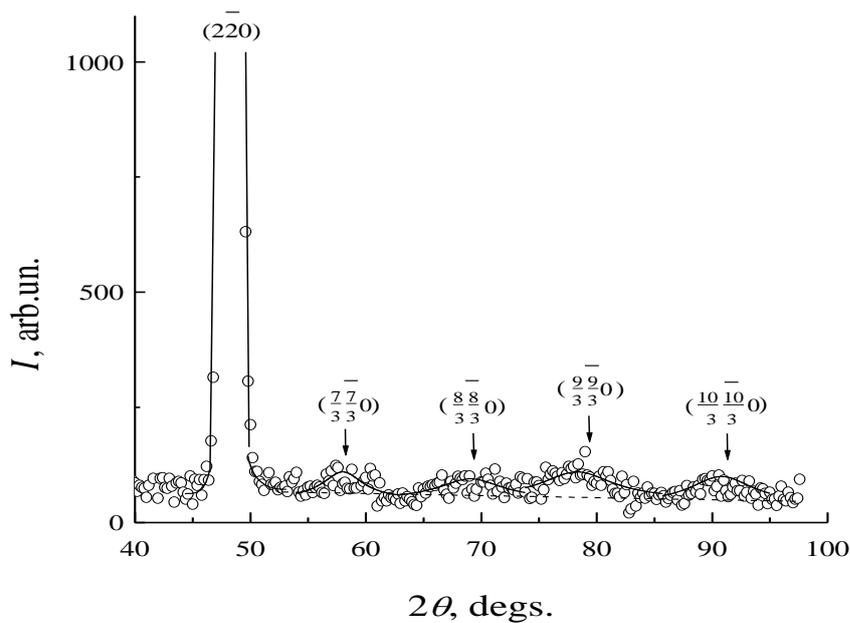


Рисунок 19 - Картины нейтронной дифракции монокристалла $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S$, измеренные при 300К вдоль кристаллографического направления $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ относительно узла обратной решетки $(\bar{2}20)$.

В рамках настоящей работы методом рентгеновской и синхротронной дифракции было проведено исследование тонких особенностей кристаллической структуры метастабильных кубических оксидных соединений $Ni_xZn_{1-x}O$ ($0.01 \leq x \leq 0.4$) [74], полученных из исходной гексагональной фазы посредством закалки образцов с высокой температуры и при наложении на них внешнего гидростатического давления. Обнаружено, что дифракционные картины данных соединений включают в себя систему сверхструктурных диффузных максимумов, число и интенсивность которых существенно зависят от их состава.

После термогидравлической обработки соединений $Ni_xZn_{1-x}O$ их основной структурный мотив соответствует гранцентрированной кубической решетке. На рисунке 20 a,b,c,d представлены соответствующие картины рентгеновской дифракции при комнатной температуре. Как видно из данного рисунка, картины рассеяния включают в себя сильные брэгговские рефлексы (111), (200), (220), (311), (400), (331) относящиеся к ГЦК – фазе. Однако, кроме сильных брэгговских рефлексов ГЦК фазы, рентгенограммы соединений с малым содержанием никеля, (см. рисунки 20c и 20d) включают в себя систему дополнительных максимумов с относительно низкими величинами интенсивности. Обнаруженные продольные сверхструктурные максимумы корректно описываются системой волновых векторов

$$q_1 = (1/6, 1/6, 0)2\pi/a_c \text{ и } q_2 = (1/3, 1/3, 0) 2\pi/a_c \quad (a_c = 0,425 \text{ nm}); \quad (7)$$

Асолютные величины векторов, которыми описывается данная сверхструктура, являются

следствием химического состава соединений $Ni_xZn_{1-x}O$ [74].

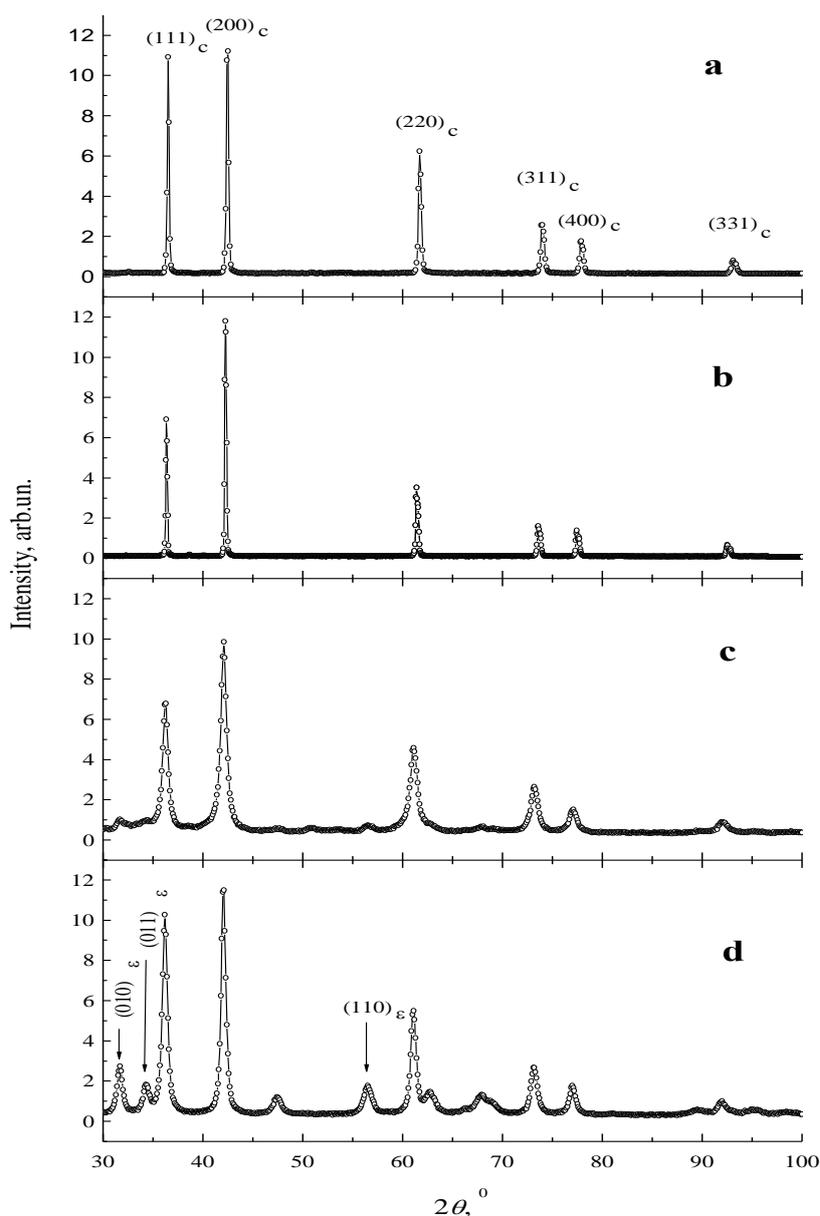


Рисунок 20 - Картины рентгеновской дифракции системы поликристаллических соединений $Ni_xZn_{1-x}O$ ($0.01 \leq x \leq 0.4$): а) $x=0.4$; б) $x=0.3$; в) $x=0.05$; д) $x=0.01$.

Если учесть, что двухвалентные ионы никеля в слабелегированных кубических соединениях типа II –VI хаотически замещают ионы цинка, то логично считать, что и в быстро охлажденных соединениях $Ni_xZn_{1-x}O$ ионы никеля также неупорядоченно размещаются в подрешетке цинка. В работах [58, 59] наблюдались сдвиговые деформации поперечного типа в направлении $\langle 110 \rangle$ только в случае, если примесные центры имели эффект Яна-Теллера. Для оксидных соединений $Ni_xZn_{1-x}O$ с симметрией NaCl основное состояние иона Ni^{2+} (d^8 конфигурация) не имеет орбитального вырождения и, следовательно, нет эффекта Яна-Теллера. Недавно в NiO выявлены анизотропные $\langle 111 \rangle$ локальные d-d возбуждения, чувствительные к малым искажениям

симметрии [75]. Предполагая, что основное состояние сильнокоррелированного оксида никеля NiO и твердых растворов на его основе тоже чувствительно к малым искажениям симметрии, это может послужить дополнительной причиной появления структурных искажений, обнаруженных в $Zn_{1-x}Ni_xO$. С уменьшением содержания Ni в системе предпереходные деформации разрастаются с тенденцией к подавлению основного структурного мотива, соответствующего пространственной группе $Fm\bar{3}m$. Указанная нестабильность приводит к значительному уширению рефлексов кубической структуры (отмеченных индексом c на рисунке 20), и на рисунке 20d уже с уверенностью идентифицируются диффузные максимумы ϵ , отвечающие формированию гексагональной фазы.

Данные измерений магнитных свойств метастабильной системы $Zn_{1-x}Ni_xO$ указывают на то, что магнитный порядок данного соединения является неколлинеарным. При этом ферромагнитная компонента этой структуры ориентирована вдоль кристаллографического направления $[0\bar{1}1]$, а антиферромагнитная компонента вдоль $[111]$. С уменьшением содержания ионов никеля в системе температура магнитного перехода смещается в область низких температур.

Результаты проведённого в настоящей работе нейтронографического исследования монокристаллов РМП позволяют с большей уверенностью утверждать [76], что нанонеоднородности кристаллической структуры сфалерита в кристаллах $Zn_{1-x}M_xCh$ ($M=3d$ - ион, Ch - халькоген) инициируются электронно-колебательными (вибронными) взаимодействиями, индуцируемыми чужеродными ионами с частично заполненной внешней электронной оболочкой. В таблице 3 приведены величины корреляционных длин для разного химического состава соединений, характеризующие анизотропию распределения локально-деформированных состояний кристаллической решетки, а также определяющие тип структурной нанодеформации в зависимости от сорта легирующих атомов.

Таблица 3 - Средняя протяжённость искажённых областей структуры L , нм, для разных типов сдвиговых смещений ионов в кристаллах $Zn_{1-x}M_xSe$ (M = магнитоактивный $3d$ - ион)

| Соединение | 220<1 $\bar{1}$ 0> | | 022<100> | | 400<011> | |
|----------------------------------|--------------------|------|----------|------|----------|------|
| | 300 K | 78 K | 300 K | 78 K | 300 K | 78 K |
| $Zn_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0.003$) | 12 | >60 | 4 | 7 | 12 | 15 |
| $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x = 0.001$) | 10 | 25 | 11 | 17 | 5 | 10 |
| $Zn_{1-x}V_xSe$ ($x = 0.002$) | 3.5 | 6 | 8.5 | 11 | 12.5 | 15 |
| $Zn_{1-x}Ni_xSe$ ($x = 0.003$) | 2.5 | 5 | 5 | 10.5 | 11.5 | 16 |
| $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x = 0.003$) | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.010$) | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |

Данные о магнитных свойствах исследованных в настоящей работе монокристаллов находятся в полном соответствии с физической картиной, представленной в более ранних работах других коллективов авторов [77, 78, 79, 80]. Используемые в проведённых нами экспериментах монокристаллы парамагнитны в области комнатных температур, эффективные магнитные моменты Fe^{2+} , Co^{2+} близки по значениям к величинам, характерным для свободных магнитоактивных $3d$ - ионов; знаки обменных интегралов указывают на преобладание антиферромагнитных взаимодействий между ионами Fe^{2+} , Co^{2+} в исследованных полупроводниковых матрицах. Однако в свете полученной информации об особенностях кристаллической структуры исследованных фаз элементных композиций РМП, при сопоставлении с имеющимися в литературе данными ситуация относительно синтеза материалов для спинтроники на базе $A^{II}B^{VI}$ выглядит значительно сложнее. Степень упорядоченности в подсистеме магнитоактивных ионов в полупроводниковой матрице легирования должна определять возможности появления дальнего магнитного порядка. С другой стороны, в монографии [56] из разных работ приведены формулы расчёта (при условии случайного распределения чужеродных атомов) вероятностей формирования в полупроводнике магнитных кластеров, содержащих ионы Mn^{2+} в количестве, большем 1, и пороговые значения x_c концентрации магнитоактивной примеси, при которых способен сформироваться «бесконечный» кластер, когда обменное взаимодействие становится существенным. Величины x_c составляют ~ 10 – 20% , что зависит от структуры решётки и числа принятых в расчёт магнитоактивных соседей. Очевидно, что соображения, лежащие в основе расчётов x_c , будут справедливы и для остальных магнитных ионов $3d$ - ряда. Предполагая, что тенденции к формированию сверхструктур в рассматриваемых полупроводниках можно реализовать тем или иным способом в наибольшей степени по отношению к магнитным ионам (т.е. формировать сверхструктуры из легированных атомов, либо субструктуры из магнитных кластеров на базе кристаллической решётки полупроводниковой матрицы), это должно стабилизировать значение обменного интеграла, а так же дать возможность «управлять» его знаком. Однако свойства индуцированных $3d$ - ионами локально-деформированных состояний кубической кристаллической решётки соединений II-VI в том виде, как они представляются из данных наших нейтронографических экспериментов, не способствуют формированию сверхструктур, главную роль в которых играло бы присутствие магнитных ионов.

Для целей поиска формирования интересных физических свойств полупроводника II-VI видится имеющим смысл изучение эффектов при одновременном допировании в матрицу разных $3d$ - элементов. Идеи со-допирования уже обсуждаются в научной литературе. В работе [81] 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. 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. Косвенными фактами в поддержку интереса к одновременному легированию разных магнитоактивных ионов в полупроводниковую матрицу можно указать некоторые обнаруживаемые необычные свойства внедрённых $3d$ - ионов в полупроводниковой матрице. Так, например, ионы Co^{2+} способны, при повышенных уровнях легирования, не только замещать катионы в соединении II-VI, но и заполнять уже сформированные вакансии в катионной подрешётке [82]. Необходимость продолжения исследований тонких особенностей физических свойств РМП на основе матриц II-VI усиливается появляющимися в печати данными об обнаружении высокотемпературного ферромагнетизма систем ZnS:Co [83], ZnTe:Cr [84] и др.

4.3 Структурное и магнитное состояние радиационно-аморфизованных сплавов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Постоянные магниты, производимые из сплавов системы Nd-Fe-B с обогащенным на 5-10% содержанием Nd относительно стехиометрии фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, обладают рекордными величинами максимального энергетического произведения $((\text{BH})_{\text{max}} > 50 \text{ МГсЭ}$ [85, 86]). Такие значения $(\text{BH})_{\text{max}}$ достигается благодаря высокой одноосной магнитно-кристаллической анизотропии и относительно большой величиной намагниченности микрозерен фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В тоже же время, удельная намагниченность материала этих магнитов [87], пока значительно уступает таковой для металлического железа. Такой результат нетрудно получить из простой оценки. Ион неодима имеет магнитный момент сравнимый с моментом атома железа, но ионный радиус неодима почти в три раза больше радиуса железа. Если учесть также, что атомы бора немагнитные, то следует ожидать, что намагниченность единицы объема фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ почти на 30% меньше чем удельная намагниченность железа. Одна из идей увеличения намагниченности материала постоянных магнитов на основе сплавов Nd-Fe-B заключается в создании композитного материала, состоящего из нанозерен обменносвязанных магнитотвердой (высокоанизотропной) и магнитомягкой (с большой спонтанной намагниченностью) фаз [87]. В настоящее время такие наноструктурированные обменносвязанные сплавы в товарных количествах получают только методом быстрой закалки расплава этих компонент. Однако, их существенным недостатком [86] является изотропность распределения осей легкого намагничивания нанозерен фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, что приводит в итоге к низкой величине остаточной индукции (B_r) магнитов на их основе

($B_r \leq B_s/2$). В [88] была предпринята попытка получения анизотропного порошка из БЗС путем выделения из него дроблением областей (частиц порошка) с наличием в них текстуры нанозерен фазы $Nd_2Fe_{14}B$. Однако степень их текстуры в сформированных таким способом порошковых ансамблях была невысокой. Представляется, что более высокую степень текстуры можно реализовать путем получения материала Nd-Fe-B первоначально в полностью аморфном состоянии и последующей его обработкой посредством специальных физических воздействий, вызывающих однонаправленный когерентный рост нанозерен фазы $Nd_2Fe_{14}B$. В этой связи, актуальным является поиск новых способов аморфизации таких сплавов, изучение их аморфного структурного состояния и исследование их магнитных свойств.

Согласно рентгенографическим данным [89, 90, 91, 92] аморфное состояние материалов на основе Nd-Fe-B можно получить быстрой закалкой их расплава, интенсивной пластической деформацией кручением массивных образцов, облучением потоком электронов и т.д. Возможно, что аморфное состояние в сплаве Nd-Fe-B авторам [90, 91, 92] действительно удалось реализовать, но следует отметить, что рентгенографические измерения дают информацию о структуре лишь поверхностного слоя из-за слабой проникаемости рентгеновских лучей вглубь частиц фазы $Nd_2Fe_{14}B$. Более надежные данные о наличии аморфного состояния в исследуемом образце могут быть установлены только из нейтронографических исследований.

В данной работе аморфное состояние БЗС $R_{12}Fe_{82}B_6$, где $R=Nd, Er$, было получено с помощью облучения быстрыми нейтронами флюенсом $1.2 \cdot 10^{20}$ н./см². Выбор сплава $Er_{12}Fe_{82}B_6$ наряду с $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ объясняется различием их магнитных структур при одинаковой кристаллической структуре. В $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ магнитные моменты ионов неодима и железа упорядочены ферромагнитно, тогда как в $Er_{12}Fe_{82}B_6$ эти моменты образуют ферримагнитную структуру. Различие в магнитном упорядочении позволяет выяснить как влияет аморфизация на магнитные свойства магнита в зависимости от типа магнитного порядка.

Следует особо отметить, что в литературе имеется большое число статей и трудов конференций, посвященных исследованиям влияния облучения (нейтронами, протонами, электронами) на магнитные свойства Nd-Fe-B постоянных магнитов. Основной целью этих исследований [93, 94, 95, 96] является установление дозовой зависимости намагниченности и коэрцитивной силы Nd-Fe-B постоянных магнитов. Согласно этим исследованиям коэрцитивная сила резко падает при флюэнсе около 10^{14} - 10^{15} н./см², поэтому, изучение дозовой зависимости заканчивалось, в подавляющем большинстве случаев, при флюэнсе 10^{16} н./см². При таком флюэнсе Nd-Fe-B магниты еще не переходят в радиационно-аморфизованное состояние.

Слитки сплавов $R_{12}Fe_{82}B_6$ ($R=Nd, Er$) были получены индукционной плавкой соответствующих компонент в тиглях из плавленого кварца и защитной газовой среды (высокоочищенный аргон) в количестве 50 г. Затем кусочки сплавов массой, около 20 г помещались в

кварцевые ампулы с донным отверстием, повторно расплавлялись и проходили процедуру спиннингования в установке для получения быстрозакаленных сплавов.

Схема этой установки приведена на рисунке 21. Куски сплава помещаются в тигель с соплом, диаметр отверстия которого 0.8 мм. В нижней части тигля расположен нагреватель, позволяющий расплавлять сплав и перегреть его на 300°C выше температуры плавления (около 1200°C). Расплав выдавливается на внутреннюю поверхность барабана, вращающегося с линейной скоростью закалочной поверхности (V_s) до 40 м/сек. Весь металлургический процесс проводится в защитной атмосфере аргона.

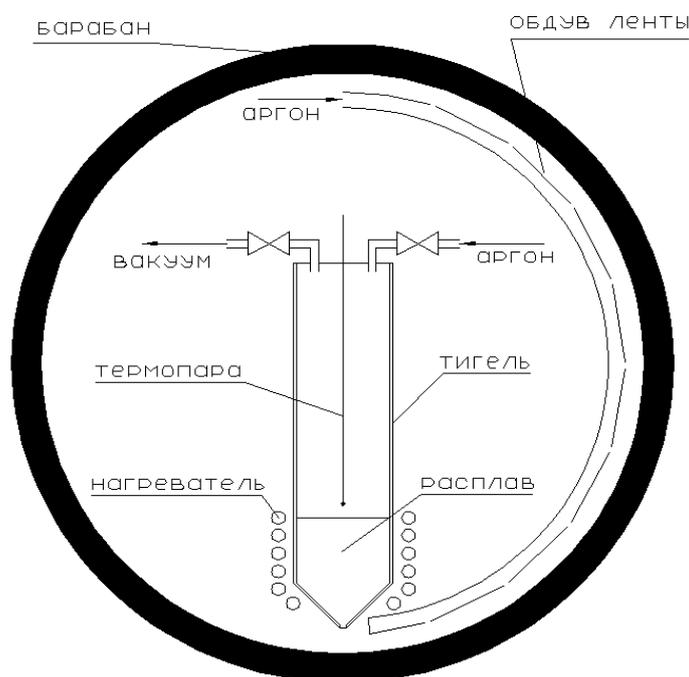


Рисунок 21 - Схема установки для получения быстрозакаленных сплавов

БЗС $R_{12}Fe_{82}B_6$ ($R=Nd, Er$) были получены при $V_s = 20$ м/сек и по внешнему виду представляли собой куски (флейксы) металлической ленты толщиной 30-50 мкм, шириной 2-5 мм и длиной до 4 см. Они были размолоты в порошок для проведения магнитных и нейтронографических измерений.

Чтобы получить аморфное состояние сплавов, порошки БЗС $R_{12}Fe_{82}B_6$ облучали флюенсом быстрых ($E_{eff} \geq 1$ МэВ) нейтронов $1.2 \cdot 10^{20}$ см⁻² при температуре около 340 К в герметичных алюминиевых ампулах в водной полости реактора ИВВ-2М (г. Заречный).

Магнитные измерения выполнены на вибромагнитометре в интервале температур (5 – 300) К, в полях до 2 Тл. Погрешность в определении величины намагниченности составляла $\pm 1.5\%$, а температуры $\pm 1^\circ C$.

Нейтроннографические исследования структурного состояния БЗС до и после облучения нейтронами при комнатной температуре. были проведены на дифрактометре Д-2, смонтированном на одном из горизонтальных каналов реактора ИВВ-2М. Длина волны падающих нейтронов была равна $1.803 \cdot 10^{-1}$ нм. Сканы малоуглового рассеяния нейтронов были получены с помощью дифрактометра поляризованных нейтронов Д-6 (реактор ИВВ-2М). Средняя длина волны нейтронов составляла $4.8 \cdot 10^{-1}$ нм, разрешение - $\Delta\lambda/\lambda=30\%$.

Расчет нейтронограмм выполнен с помощью программного пакета Fulprof [97].

На рисунках 22 и 23 приведены экспериментальные и расчетные нейтронограммы БЗС $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ и $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ до (вверху) и после (внизу) облучения быстрыми нейтронами.

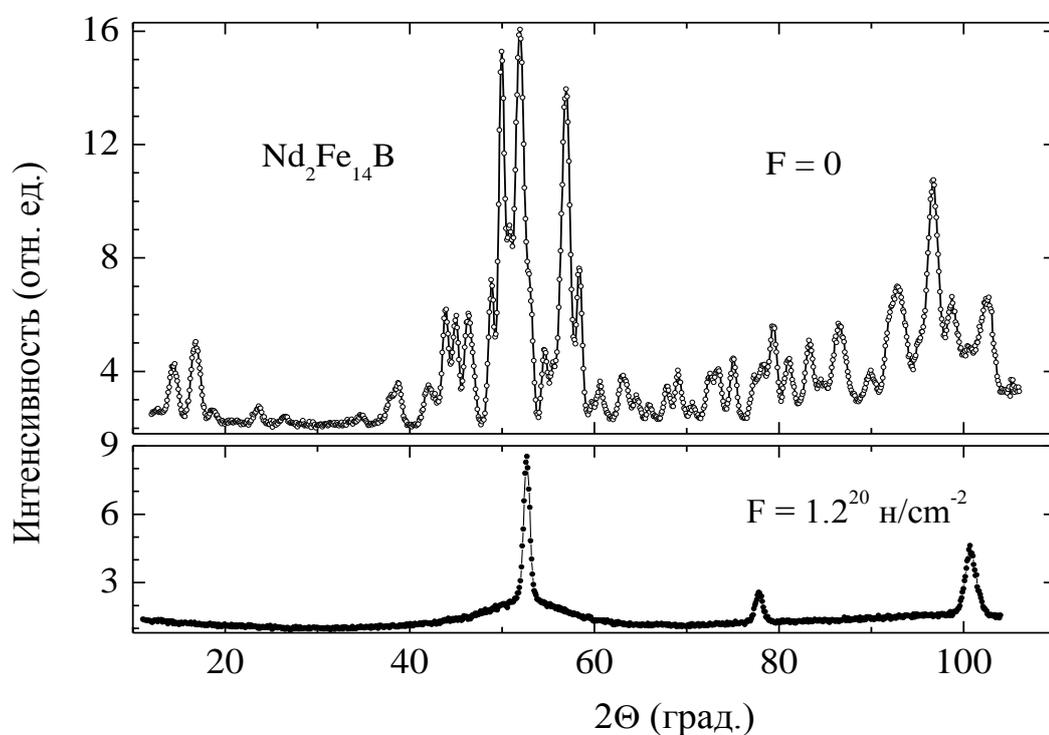


Рисунок 22 - Экспериментальные и расчетная нейтронограммы фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ до (вверху) и после (внизу) облучения.

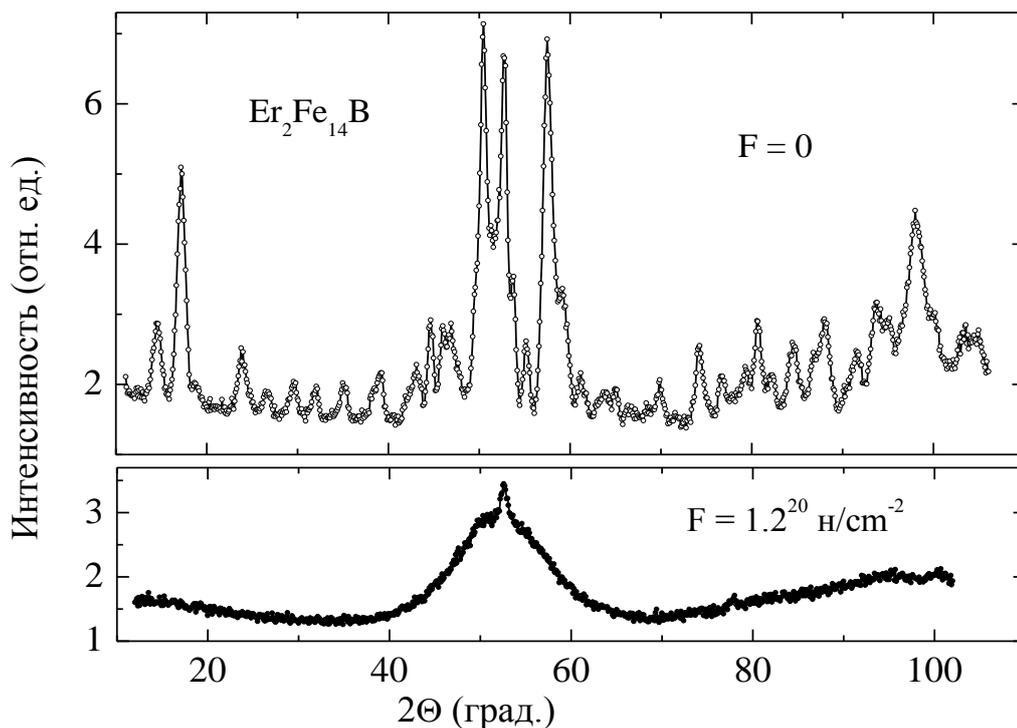


Рисунок 23 - Экспериментальные и расчетная нейтронограммы фазы $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ до (вверху) и после (внизу) облучения

Из расчета получено, что оба сплава имеют тетрагональную кристаллическую структуру типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (пространственная группа $P4_2/mnm$), т.е. сплавы близки по составу к стехиометрическому составу 2-14-1. Различие в интенсивностях рефлексов на нейтронограммах $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в области углов $2\Theta = 10^\circ - 40^\circ$ обусловлено различием во взаимной ориентации магнитных моментов редкоземельных ионов и моментов атомов железа. Интерметаллид $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеет ферромагнитную структуру с волновым вектором $k=0$ и магнитными моментами ионов Nd и Fe, ориентированными вдоль c -оси. Магнитная структура соединения $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ является ферримагнитной с $k=0$, в которой моменты эрбиевых и железных ионов антипараллельны между собой и параллельны a - b плоскости. Полученные нами значения магнитных моментов удовлетворительно согласуются с приведенными в литературе [98]. Слабый по интенсивности диффузный рефлекс (см. рисунок 23 внизу) в области углов $40^\circ - 70^\circ$ указывает на наличие небольшой доли аморфной фазы, образовавшейся после процедуры быстрой закалки сплавов.

Чтобы определить размеры частиц аморфной фазы, были получены сканы малоуглового рассеяния нейтронов во внешнем магнитном поле $\mu_0 H = 0.4$ Т и без поля. Считая, что поле 0.4 Т достаточно для насыщения аморфной фазы, мы рассматривали разность между сканами в поле и

без поля как магнитное рассеяние нейтронов на флуктуациях намагниченности аморфной фазы. При расчете сканов была использована модель случайного распределения вещества однородной плотности и интерполяционная формула Дебая-Порода аналогично тому, как это было описано в нашей работе [99].

В этой модели сечение рассеяния в сферическом приближении описывается интерполяционной формулой:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{8\pi\rho^2 cr^3}{(1 + A(qr)^2)^{\frac{6 - D_s}{2}}}, \quad (7)$$

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

$$A^{(6 - D_s)/2} = \frac{2}{\Gamma(5 - D_s) \sin\left(\frac{\pi}{2}(D_s - 1)\right)} \quad (8)$$

где $\Gamma(x)$ – гамма-функция. Корреляционный радиус r по определению – это расстояние, на котором корреляционная функция (описывающая распределение частиц твердой фазы в образце) изменяется в e раз. Длина корреляции $l = 2r$ в первом приближении может рассматриваться как размер рассеивающей частицы. D_s – поверхностная фрактальная размерность, связанная с показателем степени n в законе для интенсивности рассеяния на асимптотике $I \sim q^{-n}$ соотношением $D_s = 4 - n$. Величина n для поверхностных фрактальных объектов принимает значения $3 < n < 4$.

На рисунке 24 показаны экспериментальные и расчетные зависимости $\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)$ для БЗС $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ и $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$.

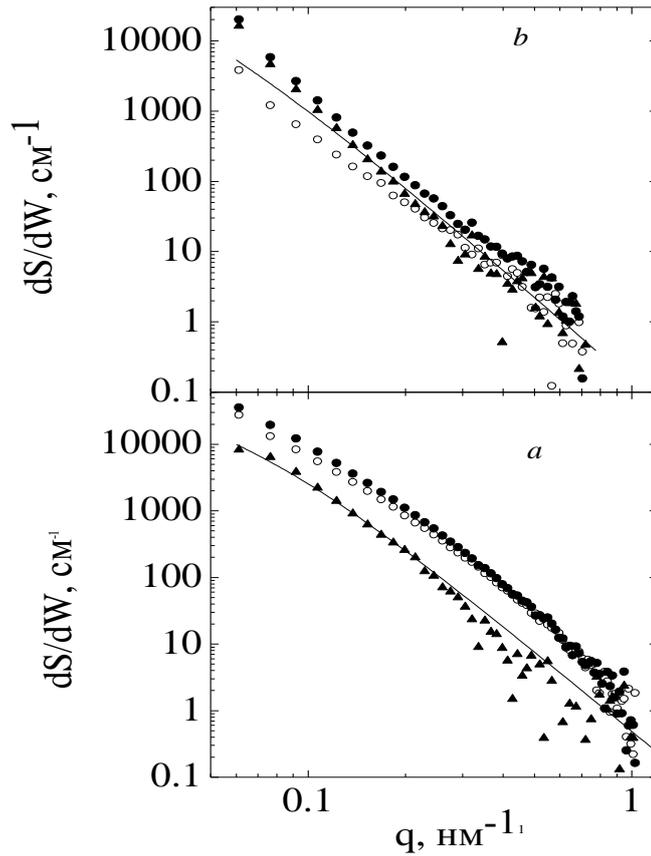


Рисунок 24 - Угловые зависимости сечений рассеяния на образцах быстрозакаленных сплавов $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ (а) и $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ (б), полученные в нулевом магнитном поле (темные кружки) и в магнитном поле с индукцией 0,4 Т (светлые кружки); треугольники – разностная кривая; линия – модельный расчет.

В случае сплава $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ наилучшее согласие между экспериментальными и расчетными зависимостями $\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)$ достигается для бимодального распределения частиц по размерам: $l_1=40$ нм и $l_2=100$ нм. Эти значения согласуются с данными, приведенными в работе [100], в которой с помощью электронной микроскопии показано, что в БЗС Nd-Fe-B, полученного спинингованием, размеры нанозерен лежат в интервале 40 - 110 нм.

В образце БЗС с Er также имеются большие частицы (зерна) (размером $L=110$ нм). Однако, наша модель описывает удовлетворительно только правую часть экспериментальной кривой. В малых углах наблюдается значительный рост интенсивности рассеяния. Такое поведение интенсивности малоуглового рассеяния часто наблюдается в системах с частицами, характеризующимися полидисперсным распределением по размерам [101].

Наши оценки показывают, что до облучения объемная доля частиц аморфной фазы в каждом БЗС составляла не более 10%.

На рисунке 22 (внизу) и 23 (внизу) показаны нейтронограммы БЗС $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ и $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ (соответственно) после облучения быстрыми нейтронами флюенсом $1.2 \cdot 10^{20}$ н/см². Обе нейтронограммы содержат узкие пики на углах $2\Theta = 53^\circ, 78^\circ$ и 101° и широкий рефлекс на $2\Theta = 53^\circ$. Узкие пики происходят от брегговского рассеяния на решетке $\alpha\text{-Fe}$, широкий пик свидетельствует об аморфном состоянии фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Нейтронограммы не содержат каких-либо других рефлексов. Поэтому, можно сделать вывод, что облучение произвело полную аморфизацию исходных БЗС.

На рисунке 25 представлены кривые намагничивания образца БЗС $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ до и после облучения, т.е. находящегося первоначально, в основном, в кристаллическом, а затем в аморфном состоянии. Видно, что намагниченность насыщения почти не изменяется при аморфизации, но коэрцитивная сила резко уменьшается. Существенно изменяется вид кривой намагничивания в области небольших полей, и облегчается намагничивание до насыщения в области высоких полей (вследствие уменьшения поля анизотропии). Этот результат важен для практики, т.к. он показывает возможность достижения высокой текстуры аморфизованного магнита даже в слабом поле.

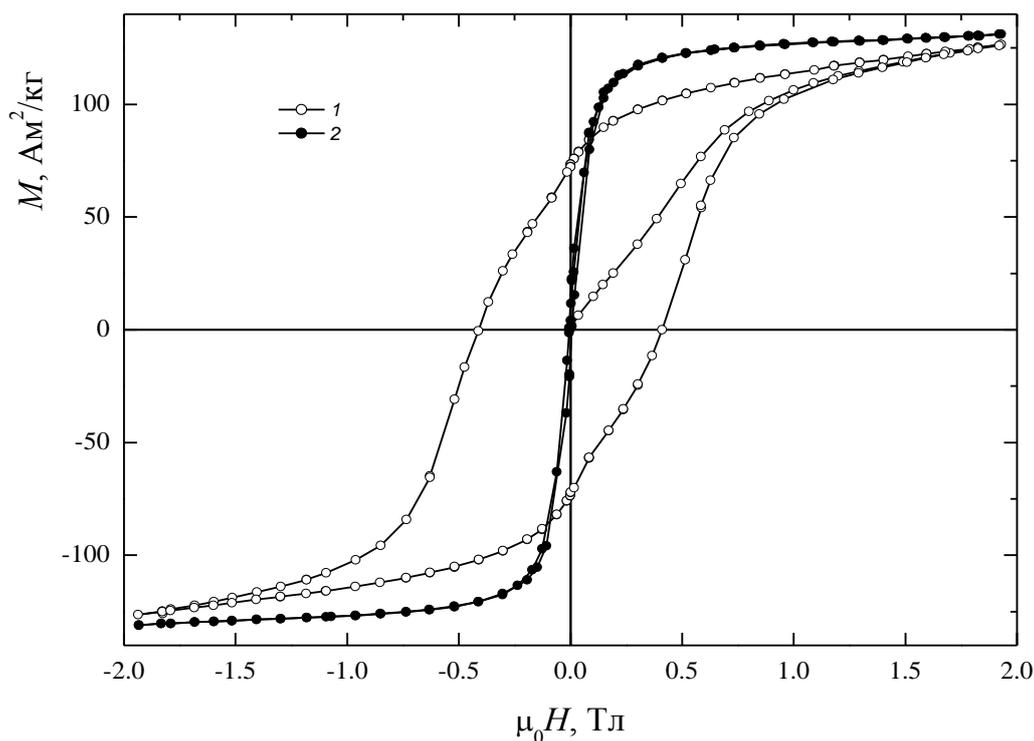


Рисунок 25 - Кривые намагничивания образца БЗС $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ до (1) и после (2) облучения.

На рисунке 26 дана температурная зависимость намагниченности облученного $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ при температурах ниже 300 К.

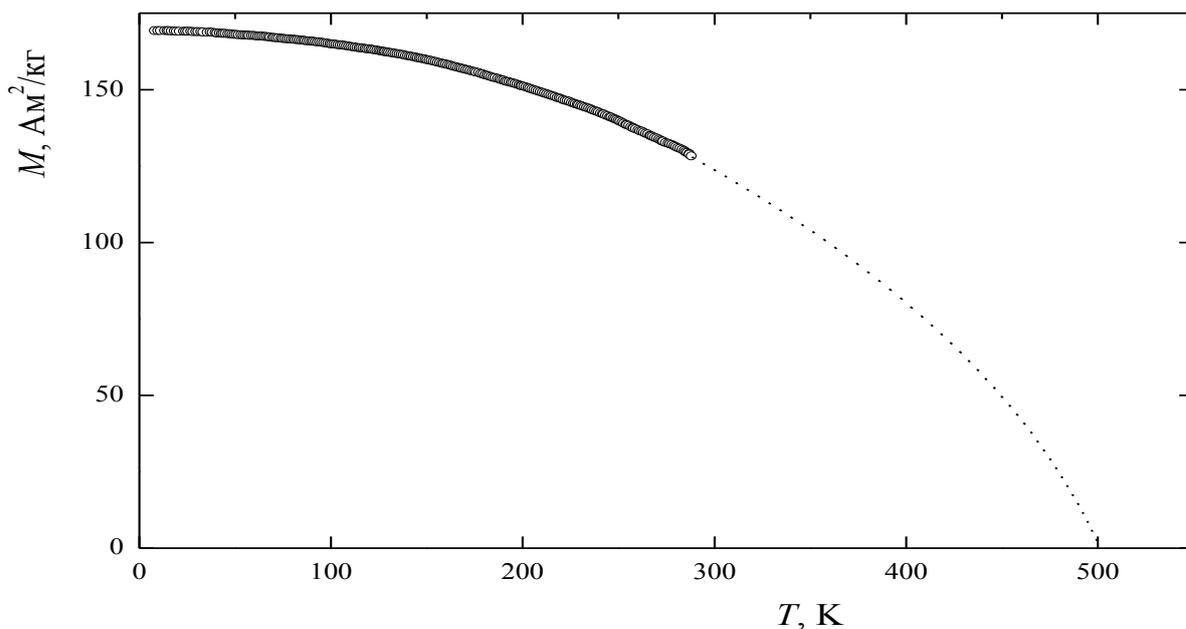


Рисунок 26 - Температурная зависимость намагниченности образца БЗС $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ после облучения в магнитном поле $\mu_0 H=1$ Т.

Используя функцию Брюллюэна, мы экстраполировали температурную зависимость намагниченности на интервал температур выше комнатной. Оцененная таким образом величина температуры Кюри (T_C) составила 500 К, что примерно на 100 К ниже, чем величина T_C кристаллического сплава такого же состава.

На рисунке 27 приведены кривые намагничивания для образца БЗС $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ до и после облучения, т.е. в кристаллическом и аморфном состоянии.

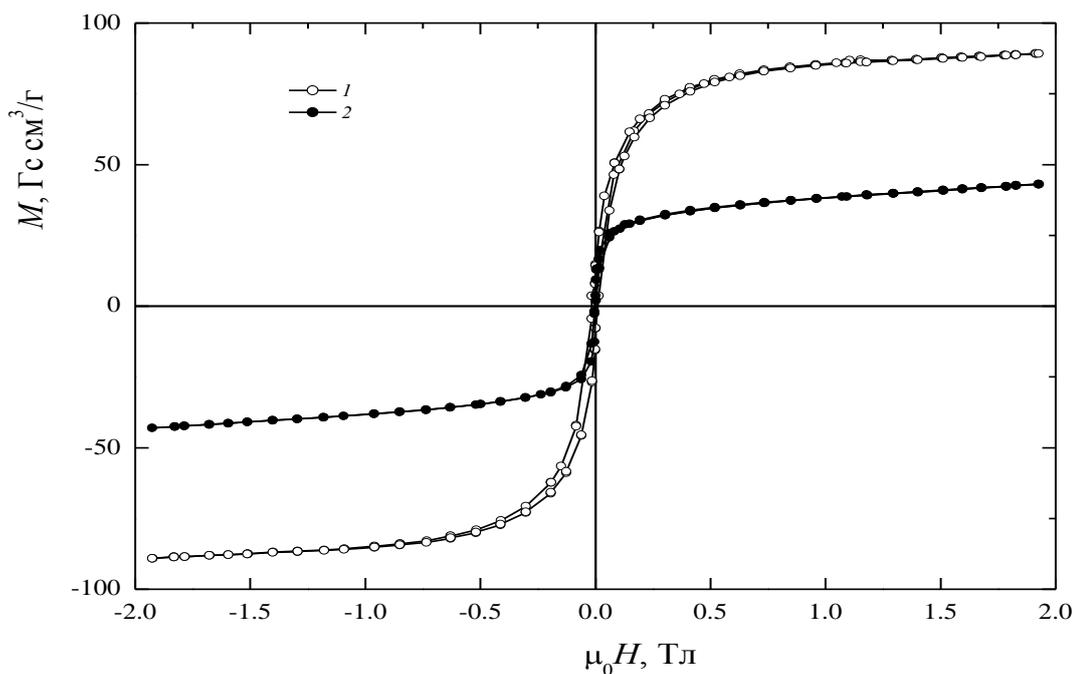


Рисунок 27 - Кривые намагничивания образца БЗС $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ до и после облучения.

Видно, что аморфизация сплава приводит к уменьшению более чем, в 2 раза его намагниченности насыщения при комнатной температуре. Коэрцитивная сила ничтожно мала. Из анализа температурной зависимости намагниченности (см. рисунок 28) следует, что величина $T_C = 314$ К. Сравнивая это значение с величиной T_C БЗС ($T_C = 550$ К [86]) получаем, что аморфизация БЗС $Er_{12}Fe_{82}B_6$ приводит к уменьшению температуры Кюри более чем на 200 градусов.

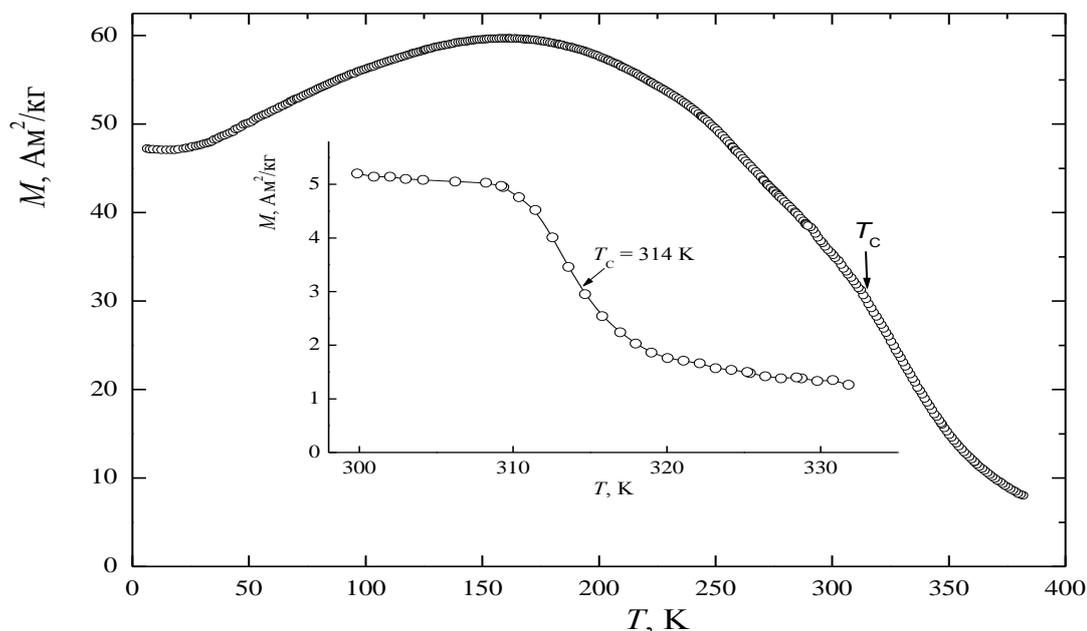


Рисунок 28 - Температурная зависимость намагниченности образца БЗС $Er_{12}Fe_{82}B_6$ после облучения в поле $\mu_0 H = 1$ Т

Как было показано выше, БЗС $R_{12}Fe_{82}B_6$ с фазами $Nd_2Fe_{14}B$ и $Er_2Fe_{14}B$ в кристаллическом состоянии обладают, соответственно, ферро- и ферримагнитным типами порядка. При переходе в аморфное состояние характер магнитного упорядочения, по-видимому, сохраняется, несмотря на отсутствие подрешеток в кристаллографическом смысле. В пользу этого предположения свидетельствуют следующие факты: во-первых, намагниченности облученных БЗС $R_{12}Fe_{82}B_6$, измеренные при низкой температуре близки к таковым для кристаллических БЗС. Во-вторых, в случае облученного БЗС с Er при ~ 150 К имеет место отчетливо выраженный максимум результирующей намагниченности (см. рисунок 28), возникающий из-за того, что намагниченность подсистемы Er-ионов уменьшается с температурой быстрее таковой для подсистемы железа.

Уменьшение величины T_C на ~ 100 К после облучения БЗС с Nd (и ~ 200 К в случае с Er) указывает на сильное ослабление эффективного обмена, наибольший вклад в который вносит обмен между спинами атомов железа. Считается [102], что обмен Fe-Fe в зависимости от межатомного расстояния носит критический характер: он является ферромагнитным при $R > R_{cr} \approx$

$(2.4-2.5) \cdot 10^{-1}$ нм и антиферромагнитным при $R < R_{cr}$. В аморфном состоянии неизбежно должна существовать дисперсия межатомных расстояний и, следовательно, появятся конкурирующие ферро- и антиферромагнитные взаимодействия Fe-Fe. Этот эффект и приводит, по-видимому, к уменьшению температуры Кюри. Средние межатомные расстояния в сплаве с Er меньше, чем с Nd из-за лантаноидного сжатия, и, следовательно, можно ожидать, что антиферромагнитных связей в облученном БЗС $Er_{12}Fe_{82}B_6$ больше, чем в случае $Nd_{12}Fe_{82}B_6$. Тогда, большее число антиферромагнитных связей будет и в большей степени уменьшать величину T_C , что и имеет место в случае облученного БЗС с Er.

Для неполяризованных нейтронов рассеянная интенсивность состоит из следующих основных вкладов: инструментального фона, ядерного рассеяния (включая некогерентное и многократное) и магнитного рассеяния. Из магнитных измерений следует, что при 360 К аморфный интерметаллид находится в парамагнитном состоянии.

Введем магнитный структурный фактор для аморфного состояния в виде:

$$S_M(q) = (d\sigma_M/d\Omega - d\sigma_p/d\Omega) / d\sigma_p/d\Omega, \quad (9)$$

где $d\sigma_M/d\Omega$ - дифференциальное сечение магнитного рассеяния в магнитоупорядоченном состоянии. Для характеристики магнитного упорядочения в реальном пространстве изотропного аморфного твердого тела используют обычно так называемую функцию магнитного распределения в виде:

$$G_{MA}(r) = 4\pi r [\rho_M(r) - \rho_M^0], \quad (10)$$

где $\rho_M(r) = \rho_{Fe}(r) \langle s(0)s(r) \rangle / s(s+1)$; $\rho_{Fe}(r)$ - плотность магнитных атомов на расстоянии r от выбранного в качестве начального, ρ_M^0 - среднее значение $\rho_M(r)$. Следует отметить, что при таком описании реальная картина расположения спиновых магнитных моментов атомов в трехмерном пространстве фактически заменяется одномерной. Можно показать, что $G_{MA}(r)$ связана с определяемым из эксперимента $S_M(q)$ следующим образом:

$$G_{MA}(r) = 2/\pi \cdot \int_0^{q_{max}} dq q S_M(q) \sin(qr) \quad (11)$$

где $\Phi(q)$ - модифицированная функция, ослабляющая эффекты обрыва интегрирования по q при q_{max} , достигаемом в реальном эксперименте.

На рисунке 29 представлены $G_{MA}(r)$ при 6 и 150 К, которые мы получили путем интегрирования численными методами уравнения для $G_{MA}(r)$. Функция магнитного распределения несет информацию о пространственном распределении магнитоактивных атомов и взаимной ориентации их магнитных моментов в аморфном сплаве $Er_2Fe_{14}B$.

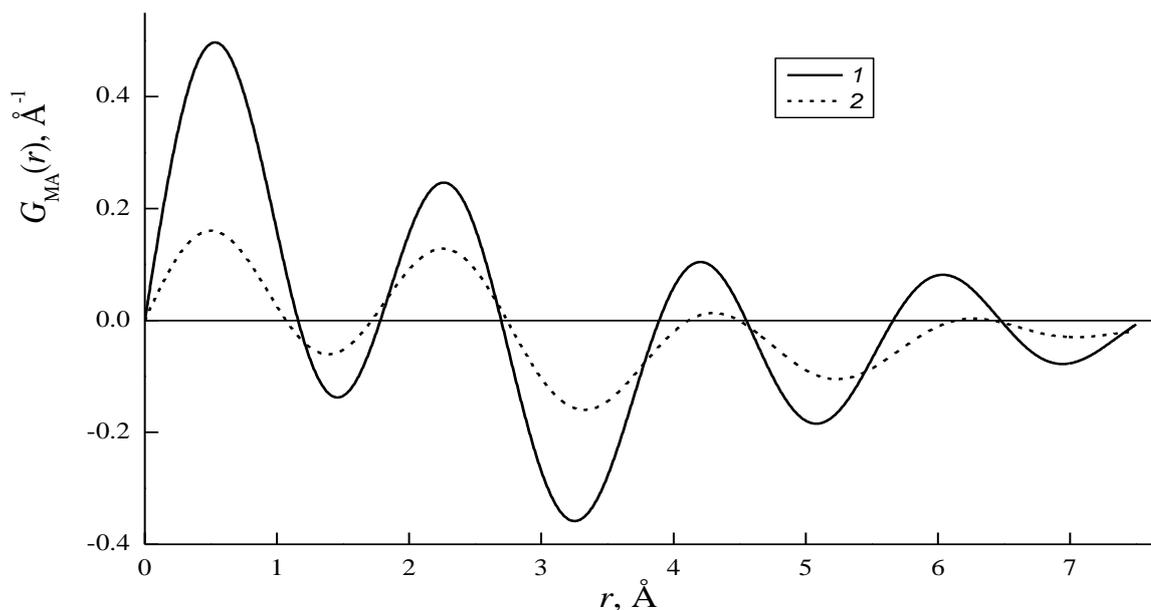


Рисунок 29 - Функция магнитного распределения (спиновая корреляционная функция) для аморфного $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ при температурах 6 К (1) и 150 К (2)

Как видно из рисунка, в области относительно небольших r (порядка двух координационных сфер) наблюдаются отчетливые максимумы в положительной области при $r_0 = 0.53 \text{ \AA}$, $r_1 = 2.26 \text{ \AA}$, и в отрицательной области при $r_2 = 3.25 \text{ \AA}$. Максимумы в положительной области указывают на преимущественно ферромагнитную ориентацию магнитных моментов атомов на расстоянии r относительно первоначального атома, а максимумы в отрицательной области – на антиферромагнитную. Максимум $G_{\text{MA}}(r)$ при r_0 обусловлен, по-видимому, распределением магнитоактивных электронов вблизи начального атома.

4.4 Особенности магнитных фазовых переходов вблизи мультикритической точки в системе соединений $\text{Tb}_x\text{Er}_{1-x}\text{Ni}_5$

Магнитные свойства систем со случайным атомным порядком и фазовые переходы в них являются объектами многочисленных исследований на протяжении трех последних десятилетий [103, 104]. Среди таких систем наиболее интересными системами являются, по-видимому, сплавы и соединения, содержащие элементы с конкурирующими магнитными взаимодействиями. Последние происходят из-за конкуренции между ферро- и антиферромагнитными взаимодействиями, между РККИ обменной связью и взаимодействием с электрическим кристаллическим полем, между магнитно-кристаллическими анизотропиями типов «легкая ось» и «легкая плоскость» и т.д. Конкурирующие взаимодействия приводят к ряду интересных эффектов: скошенные и несоизмеримые магнитные структуры, спин-переориентационные переходы, процесс намагничивания первого рода, волны спиновой плотности и другие эффекты [105, 106].

В последнее время интерес исследователей сфокусирован на системах, имеющих конкурирующие энергии анизотропии. Этот интерес инициируется обнаружением конкуренции между индуцированной анизотропией и магнитно-кристаллической анизотропией в системах магнитной записи [107]. Два типа антиферромагнитных конкурирующих систем были изучены наиболее подробно: система с Изинг-Изинг обменной связью [108] и система с Изинг-XY обменным взаимодействием [109, 110]. В обоих случаях расчеты, выполненные в модели среднего поля, предсказывают «температура – концентрация» фазовую диаграмму, включающую три фазы: две антиферромагнитные фазы со свойствами как у исходных соединений и новая фаза, представляющая суперпозицию свойств исходных фаз. Вычисления, основанные на ренорм-групповой теории, приводят к результату, что фазовая диаграмма будет представлять четыре линии, пересекающиеся в тетракритической точке [110]. Эти теоретические результаты были подтверждены экспериментальными данными, полученными при магнитных и нейтронографических измерениях соединений Изинг-Изинг системы $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [111]. Подобная, содержащая тетракритическую точку, фазовая диаграмма была построена нами для соединений системы $\text{Tb}_x\text{Er}_{1-x}\text{Ni}_5$ (см. рисунок 30) на основании данных магнитных измерений [112]. Однако, в ряде систем с Изинг-XY обменом (например, $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2$ [113]) были экспериментально обнаружены только две верхних линии, тогда как две нижних линии не удалось идентифицировать. Кроме того, при нейтронографическом исследовании было установлено, что нет дальнего магнитного порядка, связанного с линиями низкотемпературного фазового перехода, а существует лишь ближний магнитный порядок.

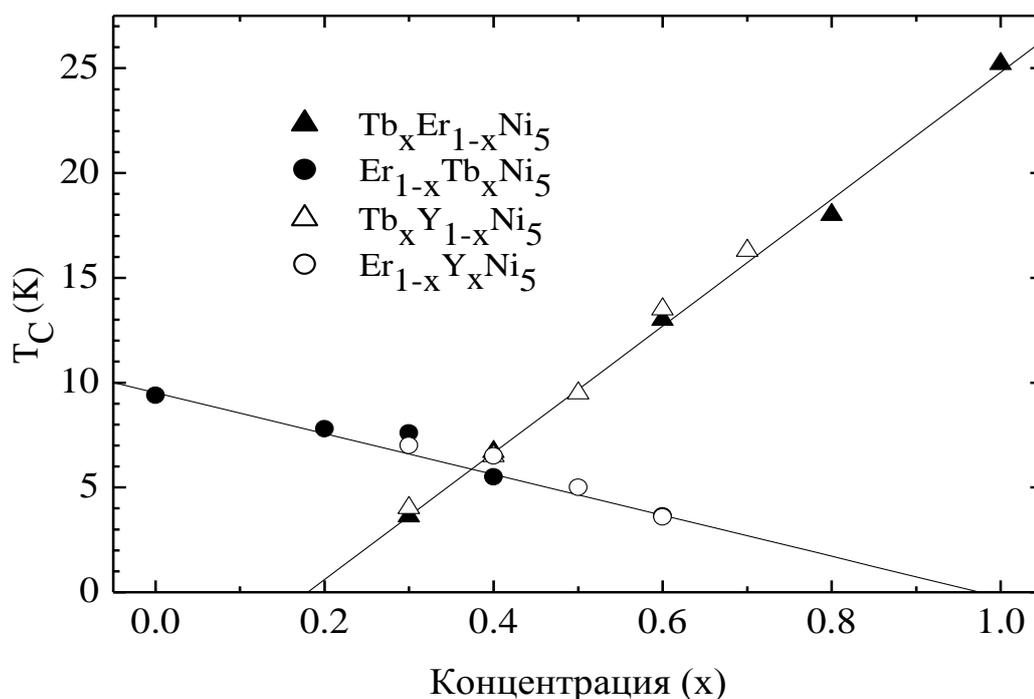


Рисунок 30 - Магнитная фазовая диаграмма соединений $\text{Tb}_x\text{Er}_{1-x}\text{Ni}_5$, построенная на основании измерений АС-восприимчивости.

По сравнению с антиферромагнитными системами ферромагнитные соединения изучены в гораздо меньшей степени. Теоретическое построение фазовой диаграммы для системы ферромагнитных соединений проведено в [114], но следует отметить, что авторы работы [114] рассмотрели только области, близкие к состояниям идеальных ферромагнетиков с направлениями легкого намагничивания вдоль оси c и базисной плоскости. Нам известны результаты только одного нейтронографического исследования ферромагнитной системы, это $(\text{Ho}_{1-x}\text{Er}_x)\text{Rh}_4\text{B}_4$, причем, полная фазовая диаграмма этих соединений не была построена [115].

По-видимому, впервые фазовая диаграмма для ферромагнитной Изинг – XY системы была установлена в работе [116]. Диаграмма была построена на основании результатов магнитных измерений гексагональных соединений Sm,DyNi_5 , и представляла собой 4 прямые линии, пересекающиеся в тетракритической точке. Следует отметить, что соединения типа RNi_5 характеризуются необычайно высоким отношением энергии анизотропии к обменной энергии. По порядку величины энергия анизотропии равна расщеплению уровней редкоземельного иона кристаллическим полем, что составляет, около, 300 К [117], а энергия обменного взаимодействия соответствует температуре Кюри в 30 К; т.е. энергия анизотропии на порядок превышает энергию обмена. Поэтому фазовая диаграмма, построенная в [116], представляется реалистичной и, можно ожидать независимого упорядочения спинов разных редкоземельных ионов (Изинг – XY система): спины ионов с анизотропией типа «легкая ось» будут упорядочены вдоль оси c , а спины с анизотропией «легкая плоскость» - параллельно базисной плоскости. С другой стороны, магнитное состояние соединений типа RNi_5 чувствительно в сильной степени к внешнему магнитному полю. Это видно из сравнения данных магнитных и нейтронографических измерений соединений $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$: результаты магнитных измерений позволили авторам [118] сделать вывод о несоизмеримой магнитной структуре этих соединений а нейтронографические данные [119] свидетельствуют о простой ферромагнитной структуре с волновым вектором $\mathbf{k}=0$. По-видимому, сильной чувствительностью магнитного состояния к внешнему полю объясняются противоречивые выводы и о магнитной структуре исходного соединения TbNi_5 , сделанные на основании магнитных измерений.

Соединение TbNi_5 изучалось различными экспериментальными методами: измерениями намагниченности и восприимчивости [120, 121], теплоемкости [122], рентгеновского магнитного кругового дихроизма [123], μSR -спектроскопии [124], спин-эхо ЯМР [125], упругого и неупругого рассеяния нейтронов [126, 127, 128]. Результаты этих измерений хорошо описывались на основе простой ферромагнитной структуры со спинами Tb-ионов параллельными оси a гексагональной решетки типа CaCu_5 (пространственная группа $P 6/mmm$). Однако, чтобы объяснить полученные позднее данные о температурных зависимостях намагниченности и АС-восприимчивости монокристалла TbNi_5 в [118, 129] было сделано предположение, что кристалл имеет

геликоидальную магнитную структуру в интервале температур от $T_p = 23$ К до $T_f = 16.5$ К и ферромагнитную структуру ниже 16.5 К. Из анализа полевых зависимостей восприимчивости был сделан вывод, что внешнее поле $H_{cr} = 45$ мТл достаточно для трансформирования геликоидальной структуры в ферромагнитную фазу.

Из вышеприведенного обзора видно, что магнитное состояние соединений типа $RR'Ni_5$ изменяется даже в небольшом (45 мТл) внешнем магнитном поле, поэтому, чтобы получить однозначные данные о магнитной структуре этих соединений, необходимо проведение нейтронографических исследований. Очевидно, что и окончательный вывод о виде фазовой диаграммы соединений системы $RR'Ni_5$ с конкурирующими взаимодействиями может быть сделано только с учетом нейтронографических данных.

Сплавы $Tb_xEr_{1-x}Ni_5$ с $x=0.4, 0.5, 0.7$ и 1.0 были выплавлены из исходных высокочистых компонент индукционным методом в тигле из Al_2O_3 в атмосфере аргона. В течение 8 часов был проведен гомогенизирующий отжиг при $1100^{\circ}C$. Монокристаллы $TbNi_5$ и $Tb_{0.7}Er_{0.3}Ni_5$ были вырезаны из зерен слитков и механически обработаны до сфер диаметром, около, 2 мм. Поликристаллический образец $Tb_{0.5}Er_{0.5}Ni_5$ получен измельчением слитка в агатовой ступке. Рентгенограммы всех трех указанных составов свидетельствовали о гексагональной структуре типа $CaCu_5$. Параметры решетки, в частности, $TbNi_5$ равны $a=4.8986(4)$ и $c=3.9606(4)$ Å при комнатной температуре.

Нейтронографические измерения на поликристаллическом образце $Tb_{0.5}Er_{0.5}Ni_5$ были выполнены с помощью нейтронного дифрактометра DMC (Пауль-Шеррер институт, Виллиген, Швейцария. Длина волны нейтронов $\lambda = 4.2$ Å.

Сканы (Ω -вращение) монокристалла $Tb_{0.7}Er_{0.3}Ni_5$ были получены с помощью двухосевого нейтронного дифрактометра E-4 (Гельмголтц-Берлинский центр материалов и энергии, Берлин, Германия). Длина волны нейтронов $\lambda = 2.4$ Å.

Измерения на монокристалле $TbNi_5$ были проведены с помощью трехосевого нейтронного дифрактометра E-1 (Гельмголтц-Берлинский центр материалов и энергии, Берлин, Германия). Измерения были выполнены как на неполяризованных так и на поляризованных нейтронах. Длина волны нейтронов $\lambda = 2.4$ Å. Геометрия измерений была такой, что произведение вектора поляризации нейтронов и вектора рассеяния равнялось нулю.

На рисунке 31 приведены [130] нейтронные сканы около узла обратной решетки (001) при сканировании в направлении (00L).

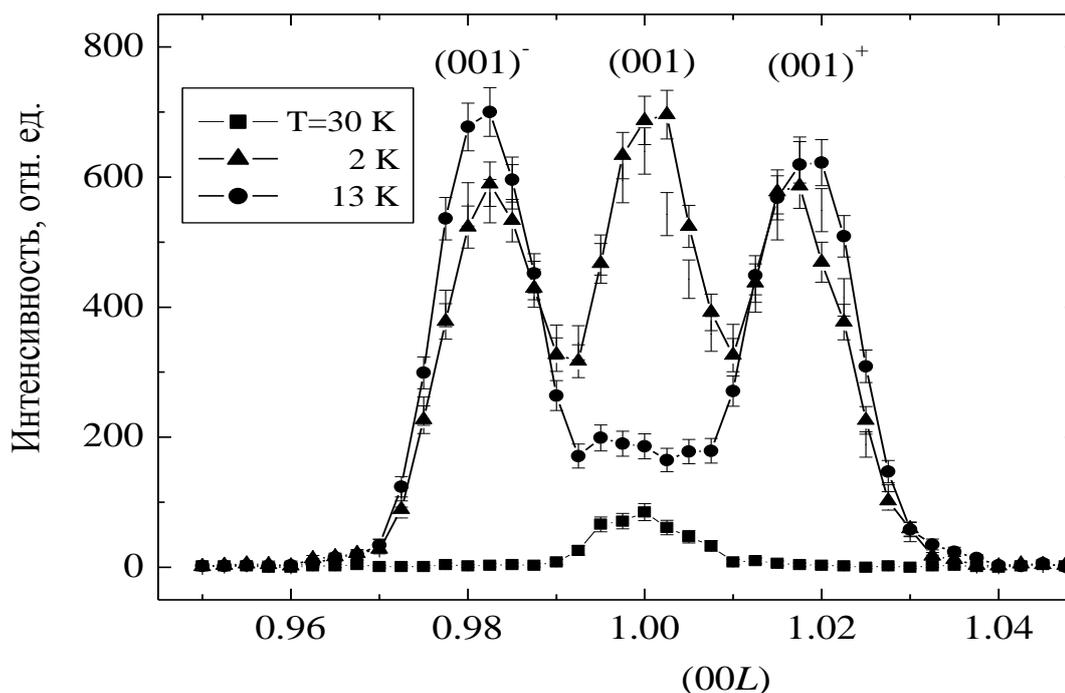


Рисунок 31 - Нейтронные сканы в окрестности узла (001), полученные при 2, 13 и 30 К.

Видно, что скан, измеренный в парамагнитном состоянии ($T = 30$ К) кристалла, содержит лишь слабый брегговский рефлекс, обусловленный ядерным рассеянием нейтронов. Понижение температуры ($T = 13$ К) вызывает появление магнитных сателлитов $(001)^-$ и $(001)^+$, расположенных слева и справа от брегговского рефлекса (001) . Дальнейшее понижение температуры ($T = 2$ К) сопровождается сильным ростом интенсивности брегговского рефлекса, тогда как интенсивности сателлитов несколько понижаются.

Чтобы выяснить влияние внешнего магнитного поля на магнитное состояние монокристалла $TbNi_5$, мы изучили полевые зависимости (см. рисунок 32) интенсивностей брегговского отражения (001) и сателлитов $(001)^\pm$.

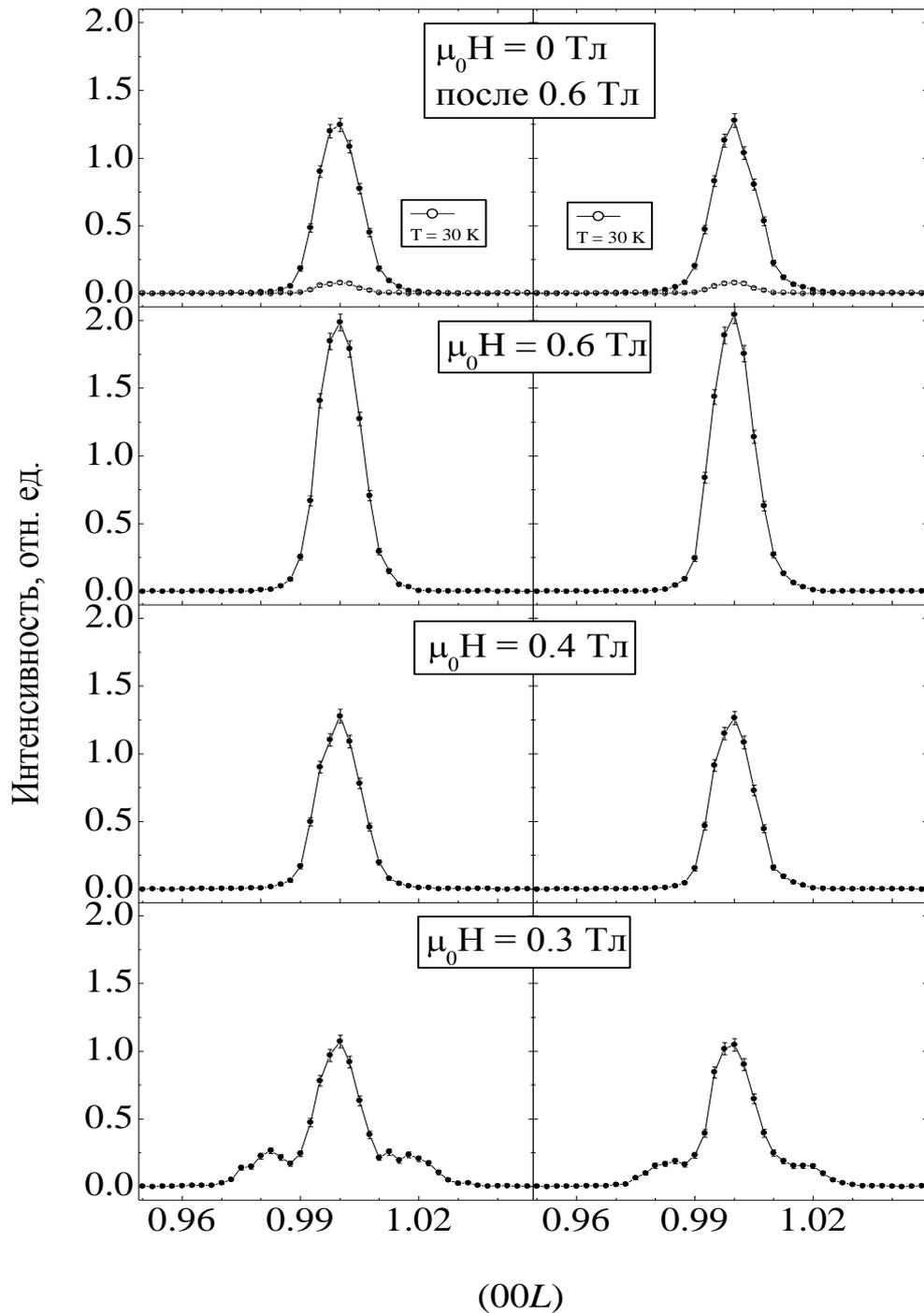


Рисунок 32 - Нейтронные сканы TbNi_5 в окрестности узла (001), полученные при 2 К (слева) и 11 К (справа) в магнитных полях до 0.6 Т.

Видно, что сателлиты исчезают в поле 0.4 Тл. Поэтому, становятся понятными результаты магнитных измерений, выполненных даже в небольших полях ≈ 1 Тл: внешнее магнитное поле трансформирует несоизмеримую магнитную структуру TbNi_5 в ферромагнитную с волновым вектором $\mathbf{k}=0$. Более того, как видно из рисунка 32, ферромагнитное состояние индуцированное

внешним полем сохраняется и после выключения поля. Такое поведение кристалла позволяет предположить, что он может быть использован для магнитной записи: состояние с несоизмеримой структурой соответствует 0, а ферромагнитное состояние – 1.

Для установления магнитной структуры $TbNi_5$ мы выполнили эксперименты с поляризованными нейтронами [131]. На рисунке 33 показана температурная зависимость поляризации нейтронов, рассеянных на модуляциях магнитного момента (сателлиты $(100)^+$ и $(100)^-$ в условиях нагрева и охлаждения образца. Видно, что поляризация не имеет аномалии в области точки Кюри ($T_C = 23$ К), но ярко выраженное изменение поляризации происходит в интервале 7-10 К. Подобная температурная зависимость поляризации получена и для брегговского рефлекса.

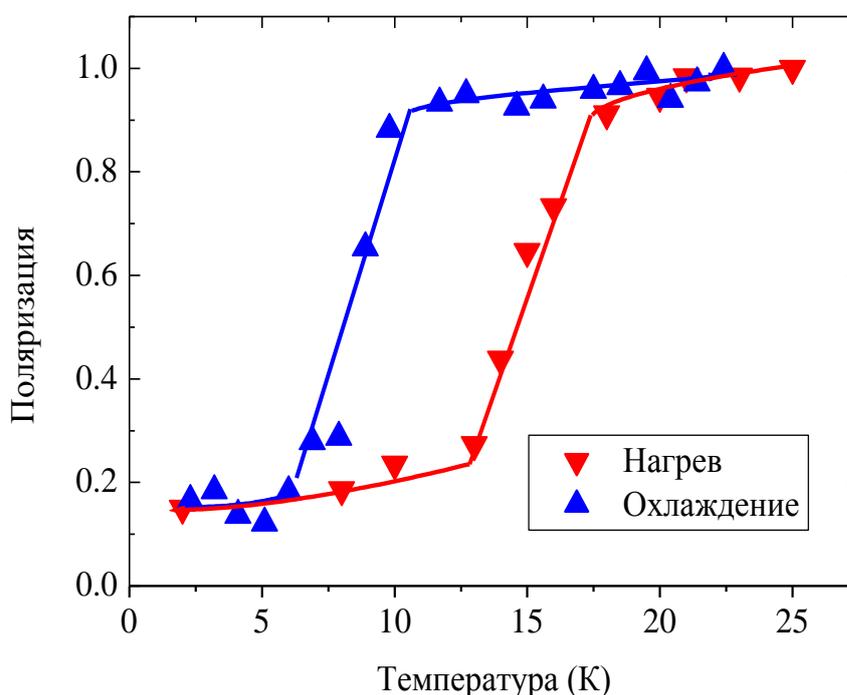


Рисунок 33 - Температурная зависимость поляризации нейтронного пучка для сателлитов.

Полученные нами результаты нейтронографического исследования позволяют сделать вывод, что магнитная структура монокристалла $TbNi_5$ является несоизмеримой, описываемой двумя волновыми векторами $\mathbf{k}_1=0$, $\mathbf{k}_2=2\pi/c(0/019, 0, 0)$. Направление ферромагнитной компоненты магнитного момента Tb иона и направление модулированной компоненты совпадают и в геометрии нашего эксперимента они параллельны вектору поляризации нейтронов. В $TbNi_5$ имеется два магнитных фазовых перехода: при 23 К – переход из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние, и при 10 К – переход из несоизмеримой структуры в «lock-in» структуру.

Теперь мы можем исследовать фазовые переходы вблизи тетракритической точки на фазовой диаграмме соединений $Tb_xEr_{1-x}Ni_5$.

На рисунке 34 приведена нейтронограмма соединения $Tb_{0.5}Er_{0.5}Ni_5$, при 4.1 К.

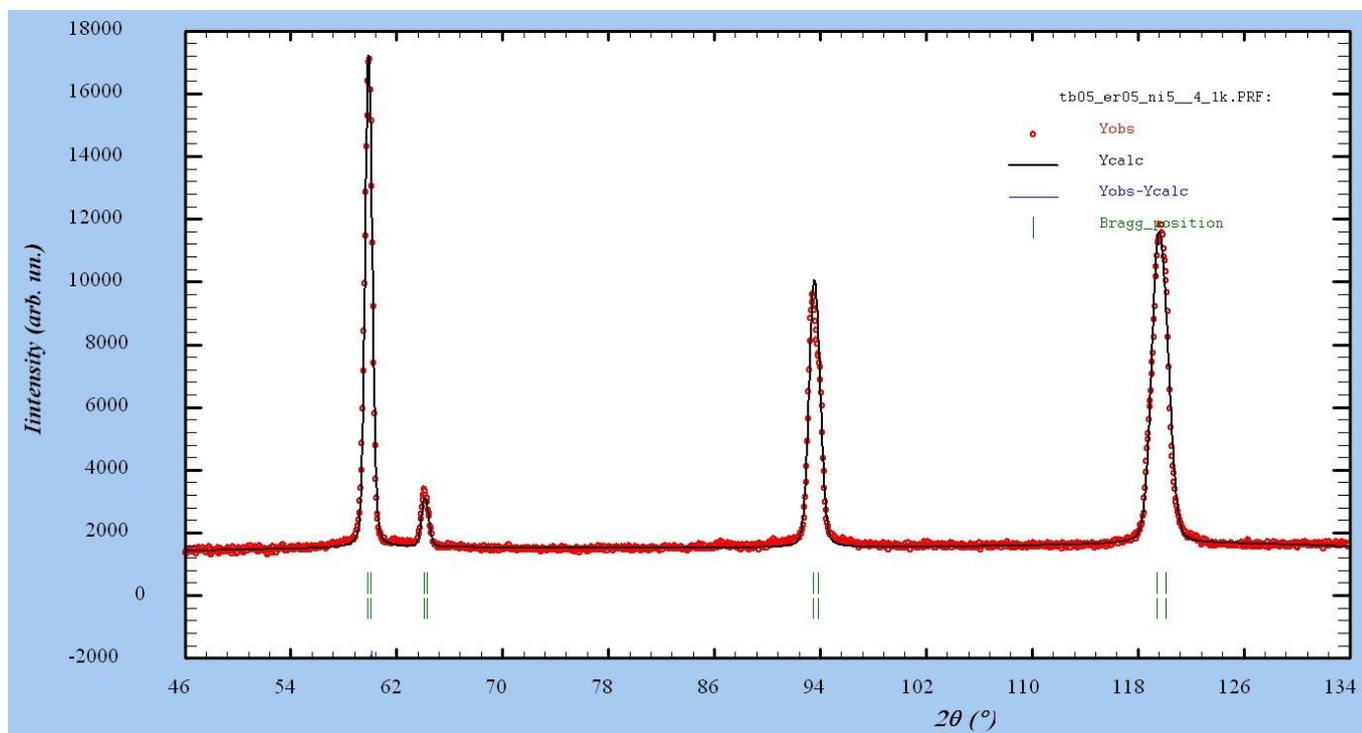


Рисунок 34 - Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) нейтронограммы $Tb_{0.5}Er_{0.5}Ni_5$ при 4.1К.

Расчет нейтронограмм, измеренных в интервале температур 1.8 -50 К, позволил построить температурные зависимости проекций магнитного момента R иона на оси a и b (обозначим, соответственно “ μ_a ” и “ μ_c ”). Эти зависимости построены на рисунке 35.

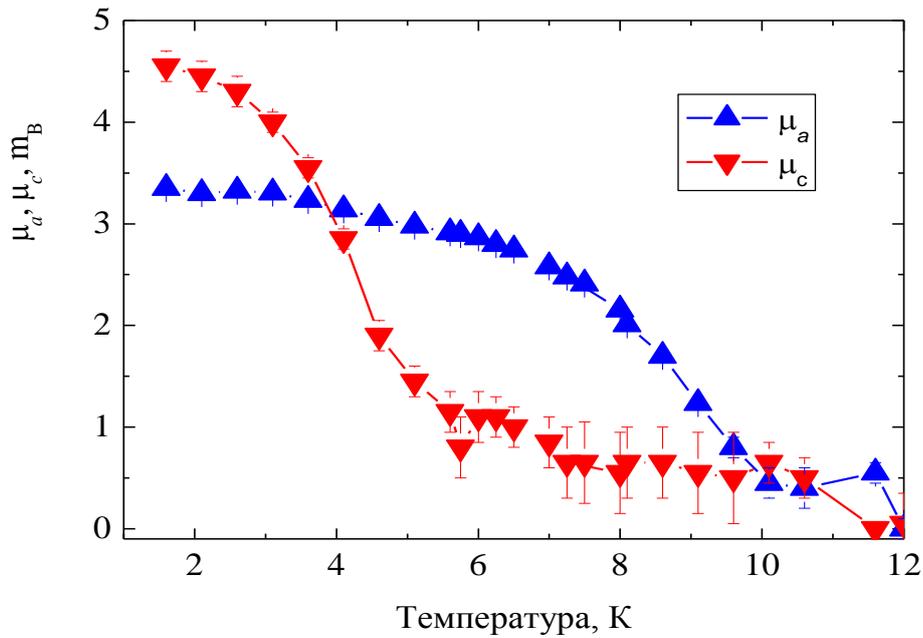


Рисунок 35 - Температурная зависимость “ μ_a ” и “ μ_c ” компонент магнитного момента R иона $Tb_{0.5}Er_{0.5}Ni_5$.

Видно, что μ_a компонента момента исчезает при ~ 10 К. тогда как μ_c при 6 - 7 К. Эти результаты хорошо согласуются с данными магнитных измерений, приведенных на рисунок 30. Таким образом, если температура Кюри магнитной подсистемы с «легкой плоскостью» (в нашем случае это Tb-ионы) выше температуры Кюри подсистемы с легкой осью (Er ионы), то на фазовой диаграмме будет две температуры фазовых переходов.

Сейчас рассмотрим, что происходит, когда имеет место обратное соотношение между температурами Кюри. На рисунках 36 и 37 приведены температурные зависимости магнитных интенсивностей отражений (100) и (001). Первый из них показывает поведение Er подсистемы с температурой, а второй – Tb подсистемы. Видно, что оба отражения исчезают при ~ 7 К.

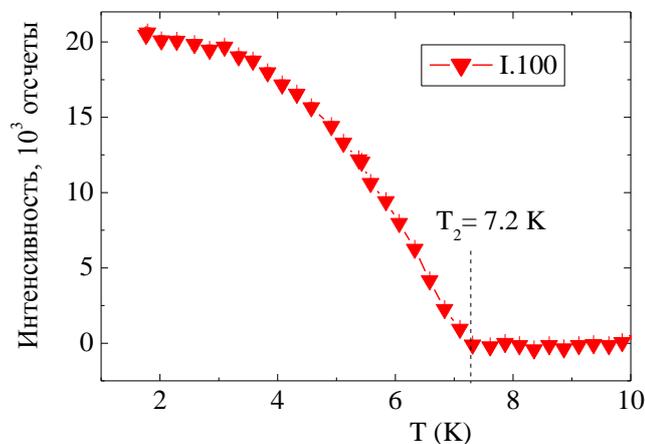


Рисунок 36 - Температурная зависимость интенсивности отражения (100) монокристалла $Tb_{0.3}Er_{0.7}Ni_5$.

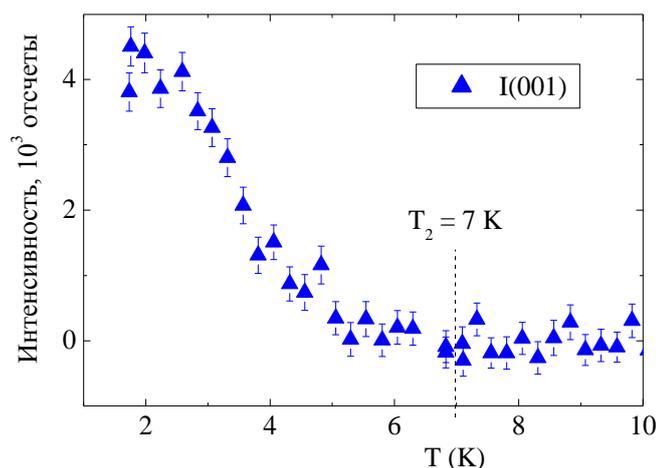


Рисунок 37 - Температурная зависимость интенсивности отражения (001) монокристалла $Tb_{0.3}Er_{0.7}Ni_5$.

Эти результаты не согласуются с данными магнитных измерений, приведенных на рисунке 30. Следовательно, если температура Кюри подсистемы с легкой плоскостью ниже T_C подсистемы с легкой осью, то имеет место только один (высокотемпературный) переход, а низкотемпературный переход становится размытым, т.е. имеет место трикритическая точка, а не тетракритическая, как был сделан вывод на основании магнитных измерений.

4.5 Магнитное состояние и магнитотепловые свойства в системе редкоземельных интерметаллидов R_5Pd_2 с высокой степенью фрустрации в магнитной подсистеме

Возросший в последнее время интерес к исследованию материалов, демонстрирующих гигантский МКЭ, обусловлен возможностью создания на их основе высокоэффективных, экологически безопасных магнитных холодильников нового типа. Сегодня более 15% от общего мирового электропотребления расходуется на создание искусственного холода. Предварительные оценки показывают, что технология магнитного охлаждения может сэкономить более трети этих затрат [132]. Так как максимальный магнитокалорический эффект наблюдается вблизи температуры фазового перехода типа беспорядок-порядок, то для практического применения наибольший интерес представляют такие соединения, в которых магнитные фазовые переходы происходят в двух температурных интервалах: в окрестности комнатной температуры либо ниже температуры жидкого азота [133]. Кроме того, такие вещества должны обладать резкими изменениями намагниченности в области критической температуры, малой величиной термомагнитного гистерезиса в области магнитного перехода и высокими значениями параметров МКЭ во всём рабочем интервале температур магнитного рефрижиратора. Ранее основной поиск веществ с большим МКЭ велся среди соединений содержащих тяжелые редкоземельные элементы, так как они обладают большим магнитным моментом. Среди таких соединений был чистый Gd,

соединение $Gd_5Si_2Ge_2$, в котором был открыт гигантский МКЭ [134]. Также большой МКЭ был обнаружен в соединениях на основе 3d переходных металлов - $La(Fe,Co)_{11.83}Al_{1.17}$ [135] и $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ [136]. Однако большой магнитокалорический эффект был открыт у таких соединений, в которых атомы не обладают большим магнитным моментом: $MnFe(P,As)$ [137]. Наличие противоречий в объяснении величины МКЭ у разных типов соединений оставляют вопрос о природе МКЭ открытым.

Среди упомянутых интерметаллических систем особое внимание привлекают бинарные редкоземельные интерметаллиды с высоким содержанием редкоземельного элемента R_nT_m (R - редкоземельные ионы, T - 3d(4d) переходные металлы) при соотношении компонентов $n:m > 1:2$. Увеличение концентрации редкоземельного элемента в бинарных интерметаллических соединениях с 3d(4d) переходными металлами - R_nT_m приводит к исчезновению магнитного момента на атомах 3d(4d) металла [138], что объясняется заполнением 3d(4d) зоны переходного металла электронами внешних оболочек R ионов. Однако, позже было показано, что в этом случае локализованные магнитные моменты 4f-электронных оболочек через f-d обменное взаимодействие могут индуцировать спиновые флуктуации в d-зоне переходных металлов и приводить к аномальному поведению теплоемкости [139]. С другой стороны показано, что в редкоземельных интерметаллидах с высоким содержанием редкоземельного элемента и большими расстояниями между атомами 3d(4d) переходного металла существенное влияние на магнитные свойства оказывает не прямой 4f-4f обмен между редкоземельными ионами, осуществляющийся через 4f-5d-5d-4f механизм [140]. Таким образом, конкуренция различных типов обменных взаимодействий является характерной особенностью соединений с высоким содержанием редкоземельного элемента и совместно с действием низкосимметричного кристаллического поля может приводить к реализации сложных компромиссных магнитных состояний и демонстрировать сложную магнитную фазовую диаграмму с большим количеством индуцированных полем метамагнитных переходов [141, 142].

Данная работа направлена на исследование сложных магнитных состояний и изучение влияния внешних параметров на магнитные и магнитотепловые свойства редкоземельных интерметаллических соединений с высоким содержанием редкоземельного элемента. В качестве объекта исследования была выбрана система R_5Pd_2 (R= Tb, Dy, Ho, Er, Lu), характерной особенностью которой является наличие беспорядка в кристаллической структуре. Соединения R_5Pd_2 кристаллизуются в гранцентрированную кубическую решётку, описываемую пространственной группой Fd-3m [143]. Элементарная ячейка данной структуры ($a=13.52$ Å) состоит из 48 атомов редкой земли, занимающих позицию 48f полностью, 16 атомов редкой земли занимающих позицию 32e с фактором заселённости 50% и 4 атомов редкой земли, статистически перемешанных с 28 атомами палладия, занимающими ещё одну позицию 32e полностью (рисунок

38). Таким образом, кристаллическая структура обладает характерным для геометрически фрустрированных систем треугольным упорядочением редкоземельных атомов по позициям 48f и беспорядком в расположении редкоземельных атомов и атомов палладия в позициях 32e.

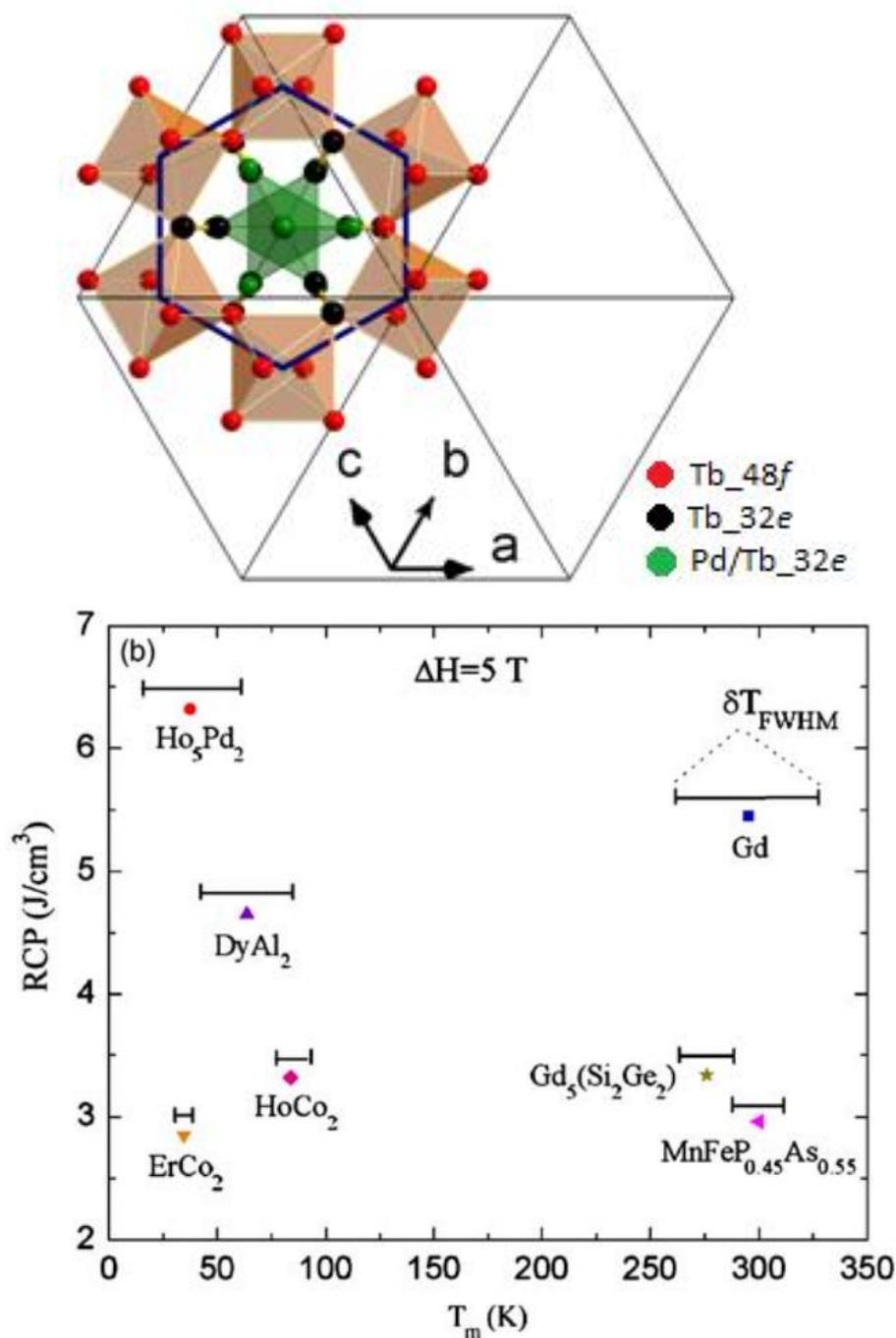


Рисунок 38 - Кристаллическая структура R_5Pd_2 (вверху). Сравнение значений относительной охлаждающей мощности для перспективных магнитокриогенных материалов [149] (внизу).

Данные простейших магнитных измерений и XPS-спектроскопии [144] показали, что в соединениях R_5Pd_2 для редкоземельных ионов с большим значением спина (Tb, Dy) имеет место преобладание АФМ взаимодействий, в то время как для ионов (Ho, Er) с меньшим значением

спина преобладающими являются ФМ взаимодействия. Кроме того, авторы [143] предположили существование дальнего магнитного порядка в виде скошенной антиферромагнитной структуры во всех соединениях R_5Pd_2 и наличие спин-переориентационных переходов при дальнейшем охлаждении ниже температуры Нееля. Оценка параметров магнитокалорического эффекта для соединения Ho_5Pd_2 в работе [145] показала рекордную в области низких температур относительную охлаждающую мощность, делая данное соединение перспективным материалом для магнитокриогенной техники (рисунок 38). Принимая во внимание результаты магнитных измерений [144], авторы [145] интерпретировали гигантский магнитокалорический эффект в соединении Ho_5Pd_2 в рамках метамагнитного перехода от неколлинеарной АФМ структуры к индуцированной магнитным полем ФМ структуре. Тем не менее, на сегодняшний день не существует опубликованных в литературе комплексных результатов исследования магнитных и магнитотепловых свойств соединений R_5Pd_2 . Имеющиеся в литературе результаты магнитных измерений не позволяют однозначно установить магнитное состояние и магнитную фазовую диаграмму соединений R_5Pd_2 .

Для получения поликристаллических образцов соединений Tb_5Pd_2 и Ho_5Pd_2 использовались следующие компоненты: металлический палладий с чистотой не хуже 99,98%, редкоземельные металлы с чистотой не хуже 99,9%. Для получения образцов использовался метод плавки в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном поддоне в атмосфере гелия. Для достижения однородности слитков образцы переворачивались и переплавлялись по 3-4 раза. Ввиду сильного испарения редкоземельного компонента, навеска РЗМ бралась с избытком. При получении каждого состава этой системы добавка редкоземельного компонента подбиралась эмпирическим путем и составляла примерно 1.5% от массы РЗМ. Фазовый состав после плавки контролировался металлографическим способом. Дополнительная аттестация образцов в дальнейшем осуществлялась в процессе подготовки их к исследованию магнитной структуры и включала в себя рентгенофазовый анализ и нейтронографию.

Рентгенофазовый анализ на порошковых образцах Tb_5Pd_2 и Ho_5Pd_2 проводился при комнатной температуре на установке ДРОН-5 с использованием трубки с медным анодом. Данные рентгеновской дифракции анализировались при помощи метода полнопрофильного анализа с использованием программного пакета FulProf Suite [146]. В качестве стартовой модели кристаллической структуры, уточняемой методом Ритвельда была выбрана модель кубической кристаллической структуры (пространственная группа $Fd3m$), опубликованная в работе [143]. Значения факторов заселённости Викофских позиций были установлены согласно данным работы [143] и зафиксированы. Уточнялись лишь параметры ячейки, координаты атомов и тепловые факторы. Наилучшие результаты уточнения кристаллической структуры (рисунок 39), полученные

с $\chi^2=1.68$, $R_B=3.2\%$ для Ho_5Pd_2 и $\chi^2=1.27$, $R_B=4.8\%$ для Tb_5Pd_2 , приведены в таблице 4. Рефлексов от посторонних фаз на рентгенограммах обнаружено не было.

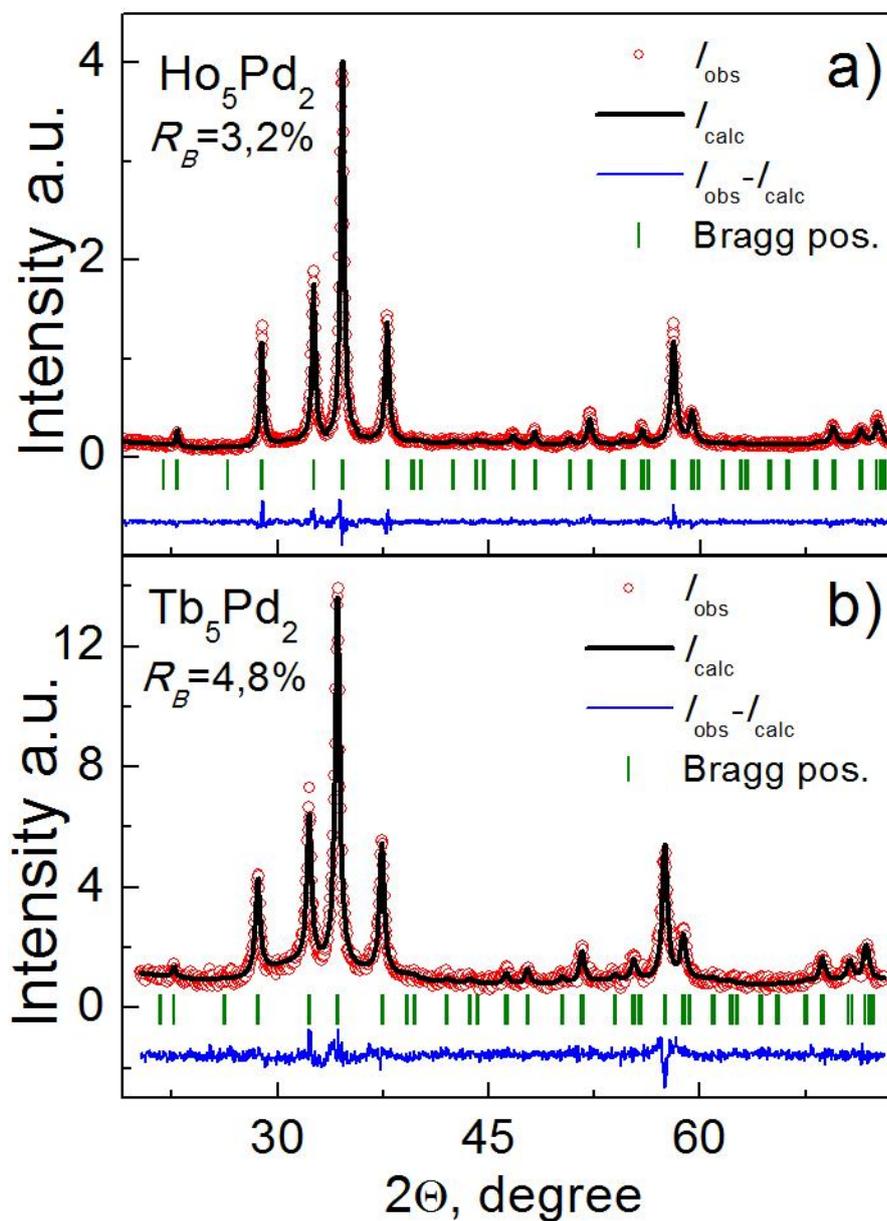


Рисунок 39 - Рентгеновские дифрактограммы, полученные на порошковых образцах а) Tb_5Pd_2 , б) Ho_5Pd_2 .

Таблица 4 – Результаты анализа данных рентгеновской дифракции соединений R_5Pd_2 .

| Результаты анализа данных рентгеновской дифракции соединения $Ho_{4.857}Pd_2$ $\chi=1.68$, $R_B=3.2\%$ | | | | |
|--|---------------|---------------|---------------|----------------------------|
| Атом (Викоффская позиция) | $x(\delta x)$ | $y(\delta y)$ | $z(\delta z)$ | Заселённость(δN) |
| Tb_1(48f) | 0.8116(4) | 0.125 | 0.125 | 1 |
| Tb_2(32e) | 0.0276(4) | 0.0276(4) | 0.0276(4) | 0.333 |
| Pd_3(32e) | 0.2239(3) | 0.2239(3) | 0.2239(3) | 0.583 |
| Tb_3(32e) | 0.1700(13) | 0.1700(13) | 0.1700(13) | 0.083 |
| Параметр ячейки: $a= 13.4667\pm 0.0009$ Å | | | | |
| Результаты анализа данных рентгеновской дифракции соединения $Tb_{4.857}Pd_2$ $\chi=1.27$, $R_B=4.8\%$ | | | | |
| Атом (Викоффская позиция) | $x(\delta x)$ | $y(\delta y)$ | $z(\delta z)$ | Заселённость(δN) |
| Tb_1(48f) | 0.8116(4) | 0.125 | 0.125 | 1 |
| Tb_2(32e) | 0.0267(6) | 0.0267(6) | 0.0267(6) | 0.333 |
| Pd_3(32e) | 0.2250(5) | 0.2250(5) | 0.2250(5) | 0.583 |
| Tb_3(32e) | 0.1729(21) | 0.1729(21) | 0.1729(21) | 0.083 |
| Параметр ячейки: $a= 13.5973\pm 0.0022$ Å | | | | |

Результаты анализа данных рентгеновской дифракции соединений Ho_5Pd_2 и Tb_5Pd_2 показали хорошее согласие с литературными данными [143]. Тем не менее, необходимо отметить, что корректная стехиометрия соединения, рассчитанная исходя из кратности частных кристаллографических позиций и факторов их заселённости - $R_{4.857}Pd_2$. Однако, исходя из соображений простоты и следуя сложившейся в литературе традиции, в дальнейшем мы будем использовать традиционную для данных соединений химическую формулу - R_5Pd_2 .

На рисунке 40 изображены температурные зависимости магнитной восприимчивости, измеренные на поликристаллических образцах Ho_5Pd_2 и Tb_5Pd_2 с использованием ZFC и FC протоколов в полях от 100 Oe до 40 kOe (ZFC - охлаждение в нулевом поле, FC – охлаждение в поле). Измерения проводились в т.н. «sweep mode», входящей в набор опций стандартного коммерческого магнитометра MPMS-XL (компании Quantum Design) с непрерывным изменением температуры со скоростью 1 К/мин и с шагом 1.5 К. Обеспечение одинаковых начальных условий для измерения ZFC-FC кривых при каждом поле осуществлялось методом терморазмагничивания образца в нулевом поле: после установления нулевого магнитного поля в высокоразрешающей моде образец нагревался до температуры $T=90$ К в случае Ho_5Pd_2 и до температуры $T=140$ К в случае Tb_5Pd_2 . После охлаждения в нулевом магнитном поле до температуры $T=3$ К образец

выдерживался в течении пяти минут с целью обеспечения термостабилизации, после чего прикладывалось внешнее магнитное поле и начиналось измерения ZFC-кривой.

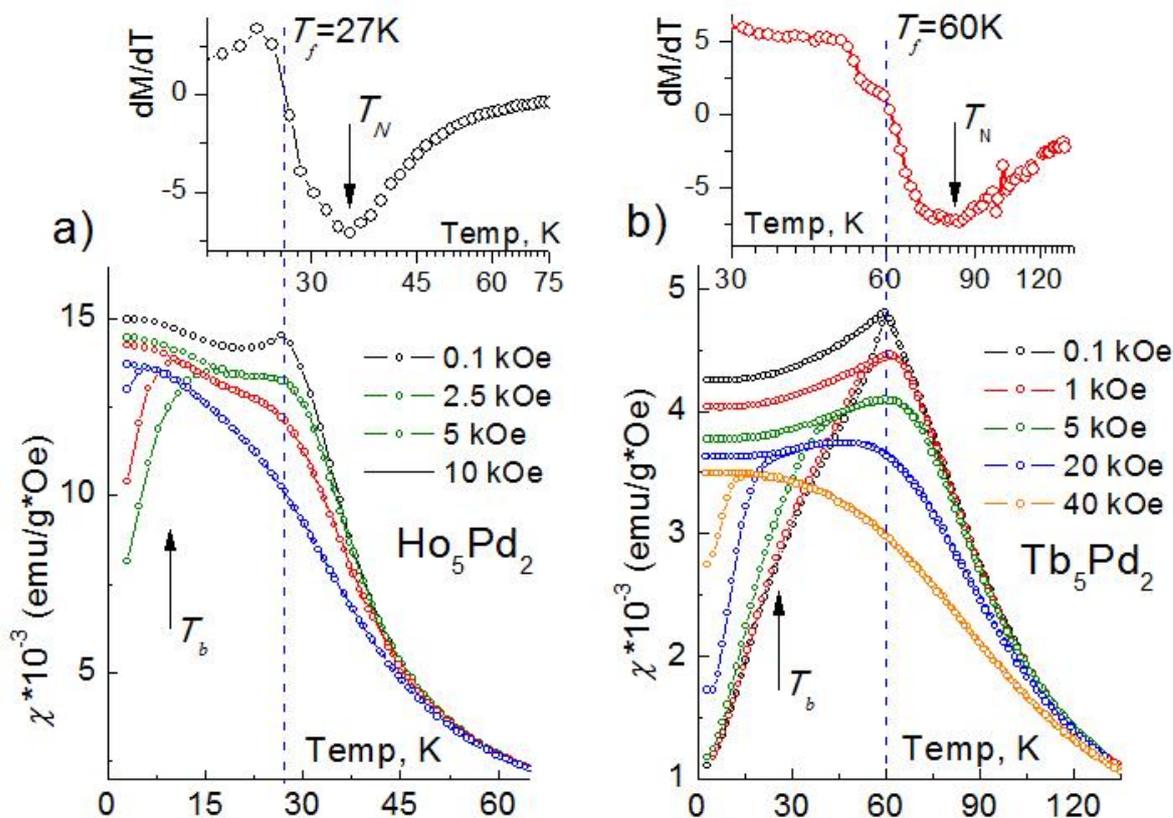


Рисунок 40 - ZFC-FC кривые магнитной восприимчивости, измеренные на поликристаллических образцах Tb_5Pd_2 . На вставках изображены температурные зависимости производных намагниченности по температуре dM/dT .

Из рисунков 40а и 40б видно, что в малых полях кривая $\chi^{ZFC}(T)$ демонстрирует острый максимум при $T_f=27\text{K}$ для Ho_5Pd_2 и $T_f=60\text{K}$ для Tb_5Pd_2 . В работах [144, 145] данный максимум был интерпретирован как температура Нееля, ниже которой в образце возникает дальний антиферромагнитный порядок. В настоящей работе мы покажем, что данный максимум связан с явлением замерзания магнитных моментов стекольного (спиновое стекло, кластерное стекло) типа. Увеличение внешнего магнитного поля приводит уширению максимума при T_f , его размытию и сдвигу в область низких температур, что является характерным признаком систем, демонстрирующих магнитное состояние стекольного типа [147]. Кривые ZFC-FC совпадают при температурах выше $T_{\text{ит}}$ и демонстрируют точку перегиба при $T > T_f$. Дополнительная информация о магнитном состоянии соединений R_5Pd_2 может быть получена из температурной зависимости производной $dM/dT(T)$ (рисунок 40). Из рисунка видно, что кривые производных $dM/dT(T)$ обоих соединений имеют чётко выраженный минимум при температуре выше T_f . Принимая во внимание данные о реализации антиферромагнитного основного состояния в соединениях Ho_5Pd_2 и Tb_5Pd_2

[144, 145] можно предположить, что данная аномалия связана с максимумом восприимчивости при магнитном фазовом переходе парамагнетик-антиферромагнетик и образованием кластеров с ближним антиферромагнитным порядком. При охлаждении ниже температуры T_{irr} ZFC-FC кривые для обоих соединений демонстрируют ярко выраженный термомагнитный гистерезис. Из литературы известно, что гистерезис на ZFC-FC кривых характерен для метастабильных неравновесных систем: спиновых стекол [148, 149, 150], кластерных стекол [151, 152, 153], систем суперпарамагнитных частиц [154, 155, 156] и магнитных стекол с замораживанием фазового перехода первого рода [157, 158]. Однако, гистерезис на ZFC-FC кривых наблюдается и для равновесных магнитных состояний с дальним магнитным порядком: высокоанизотропных ферромагнетиков, системы с конкурирующими ферро- и антиферромагнитными взаимодействиями [159, 160, 161, 162]. С ростом внешнего магнитного поля T_{irr} сдвигается в область низких температур. Тем не менее, необходимо отметить, что для обоих соединений температура расхождения ZFC-FC кривых T_{irr} близка или немного меньше температуры максимума на ZFC кривой, что является характерной чертой стекольных систем [148, 149].

Для того чтобы проверить возможность реализации магнитного состояния стекольного типа (спиновое стекло, кластерное стекло и т.д.) при температурах ниже T_{irr} нами была проанализирована зависимость $T_{\text{irr}}(H)$ для обоих соединений. Теория среднего поля для векторных спиновых стекол со случайной магнитной анизотропией [163] предсказывает существование на фазовой диаграмме Н-Т линии фазового перехода, описываемой уравнением [164]:

$$T_g(H) = T_g(0)[1 - AH^p], \quad (12)$$

где $T_g(0)$ – температура фазового перехода в нулевом магнитном поле, A - параметр, зависящий от величины обмена и анизотропии, p – параметр, зависящий от соотношения между величиной анизотропии и приложенным магнитным полем. В случае сильной анизотропии параметр $p=2/3$ и выражение соответствует линии фаз Алмейда-Тулуза (АТ) для изинговского спинового стекла [165]. В случае слабой анизотропии параметр $p=2$ и выражение соответствует линии фаз Габая-Тулуза для гайзенберговского спинового стекла [166]. Используя T_{irr} в качестве температуры фазового перехода T_g полевые зависимости температуры $T_{\text{irr}}(H)$ для соединений Ho_5Pd_2 и Tb_5Pd_2 были построены в координатах T_{irr} vs $H^{2/3}$ и аппроксимированные линейной функцией (рисунок 41). Анализ показал, что зависимость $T_{\text{irr}}(H)$ для соединения Ho_5Pd_2 удовлетворяет условию Алмейда-Тулуза для спиновых стекол во всем интервале полей. Это означает, что величина анизотропии в соединении Ho_5Pd_2 велика по сравнению с величиной приложенных магнитных полей до 10 кОе. Для соединения Tb_5Pd_2 зависимость $T_{\text{irr}}(H)$ соответствует линии АТ в малых полях до 10 кОе и отклоняется от линейной зависимости в полях выше 10 кОе. Проверка модели Габая-Тулуза при высоких значениях поля показала, что зависимость $T_{\text{irr}}(H)$ не может быть

описана при фиксированном значении параметра $p=2$. Таким образом, отклонение от линии АТ в больших полях может быть связано с сосуществованием стекольной и индуцированной ферромагнитной фаз при данных условиях. Аппроксимация линии АТ на нулевое поле даёт значение $T_g(0)=26.4$ К для Ho_5Pd_2 и $T_g(0)=60.9$ К для Tb_5Pd_2 . Данные температуры хорошо согласуются с температурами максимумов на ZFC кривых в малых полях. Тем не менее, согласие наблюдаемой зависимости $T_{\text{irr}}(H)$ с выражением Алмейда-Тулуза в области малых полей не является уникальной чертой спин-стекольных систем.

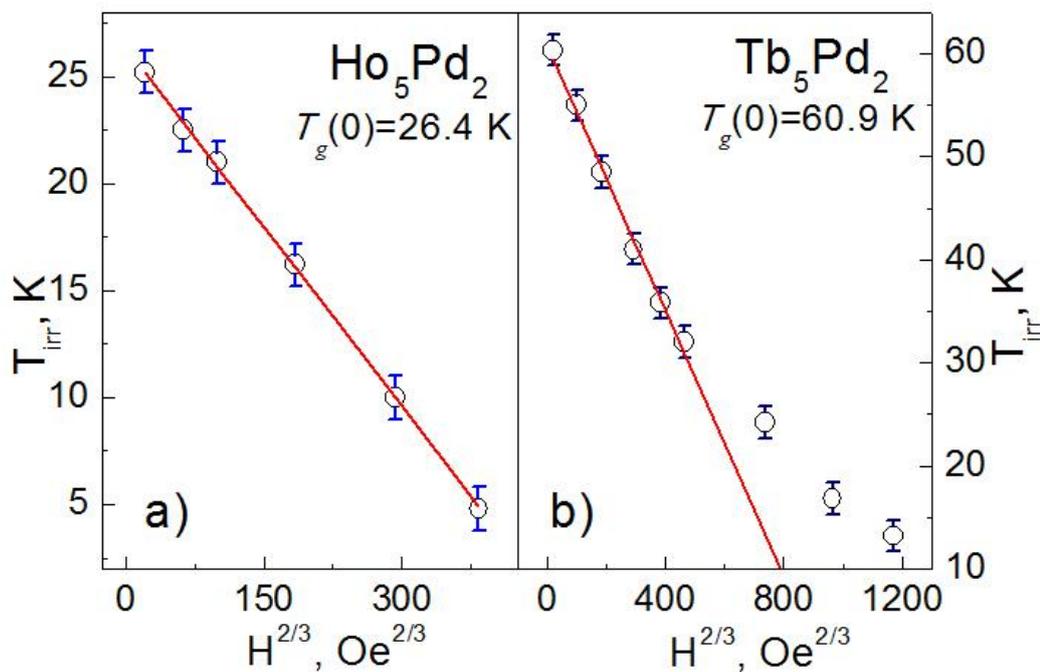


Рисунок 41 - Результаты аппроксимации полевых зависимостей $T_{\text{irr}}(H)$ выражением для линии фаз АТ.

Для того, чтобы подтвердить гипотезу о реализации метастабильного неравновесного магнитного состояния при температурах ниже T_f были проведены измерения ДС восприимчивости с термоциклированием по следующему протоколу: после охлаждения в нулевом поле до $T=2\text{K}$ было приложено внешнее магнитное поле H и запущена процедура измерения восприимчивости при нагревании со скоростью 1 K/min до температуры T_t ; после достижения T_t была запущена процедура измерения восприимчивости при охлаждении до $T=2\text{K}$ со скоростью 1 K/min ; после достижения $T=2\text{K}$ циклирование было продолжено до больших значений T_t (рисунок 42). Полученные результаты однозначно подтверждают метастабильный характер магнитного состояния с динамикой стекольного типа. Применение аналогичного протокола к FC кривой не выявило влияния термоциклирования на поведение FC кривой, что говорит о равновесном характере магнитного состояния после охлаждения в поле [167].

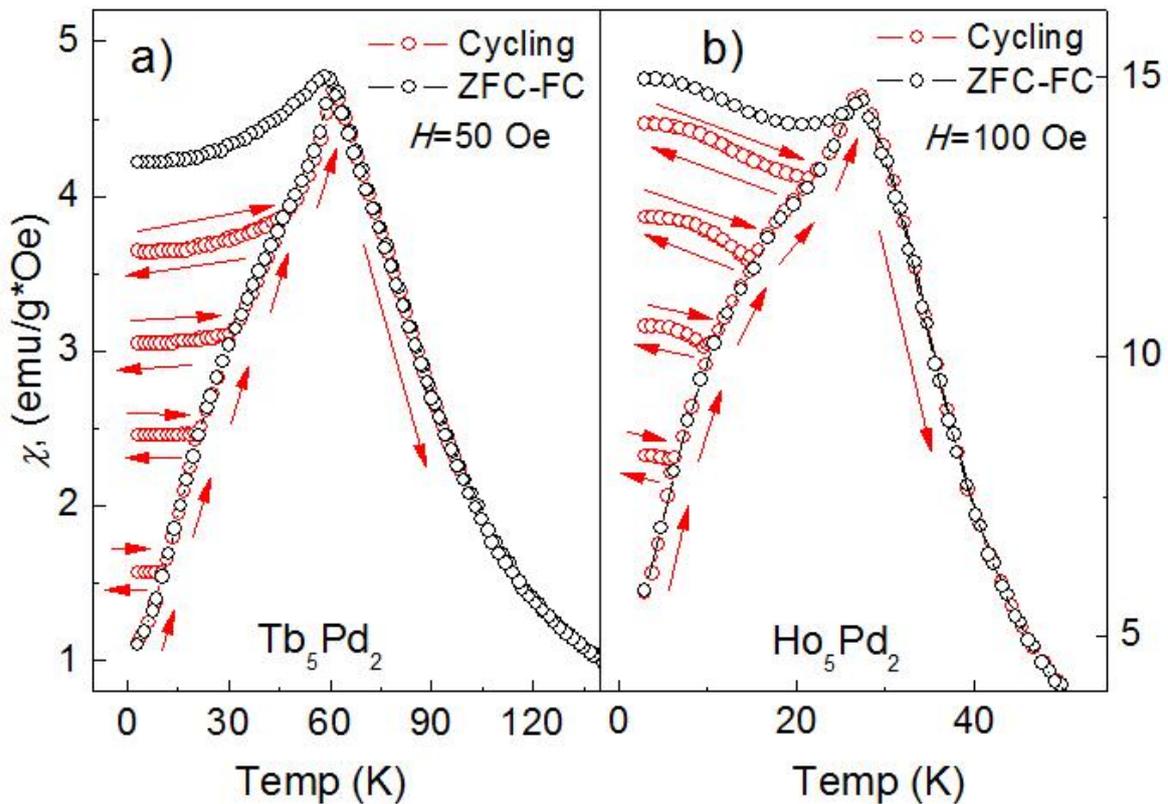


Рисунок 42 - Результаты измерения DC восприимчивости для соединений Tb₅Pd₂ и Ho₅Pd₂ по протоколу с термоциклированием (см. текст).

Для более подробного изучения динамики магнитного состояния при температурах ниже T_f было проведено измерение AC восприимчивости в широком интервале частот $f = \omega/2\pi$ 0,9-999 Гц с амплитудой управляющего поля $H_a = 40$ Oe. На рисунке 43 изображены температурные зависимости мнимых $\chi''(\omega, T)$ и реальных $\chi'(\omega, T)$ компонент AC восприимчивости. Частотная дисперсия реальной компоненты AC восприимчивости при температурах $T < T_{\max}(f)$ является характерным признаком релаксационных процессов в стекольных системах. Более того, подобно множеству других стекольных систем в соединениях R_5Pd_2 температура $T_{\max}(f) > T_{\text{ит}}$, а увеличение частоты управляющего поля приводит к уменьшению пика $\chi'(\omega, T)$ и его сдвигу в область более высоких температур. Поведение мнимых компонент AC восприимчивости для обоих соединений типично для спин-стекольных систем [167]:

- наличие скачкообразной аномалии вблизи температуры замерзания с точкой перегиба, совпадающей с $T_g(f)$ для реальной компоненты;
- увеличение и сдвиг максимума скачкообразной аномалии на кривой $\chi''(\omega, T)$ в область высоких температур с ростом частоты осциллирующего поля.

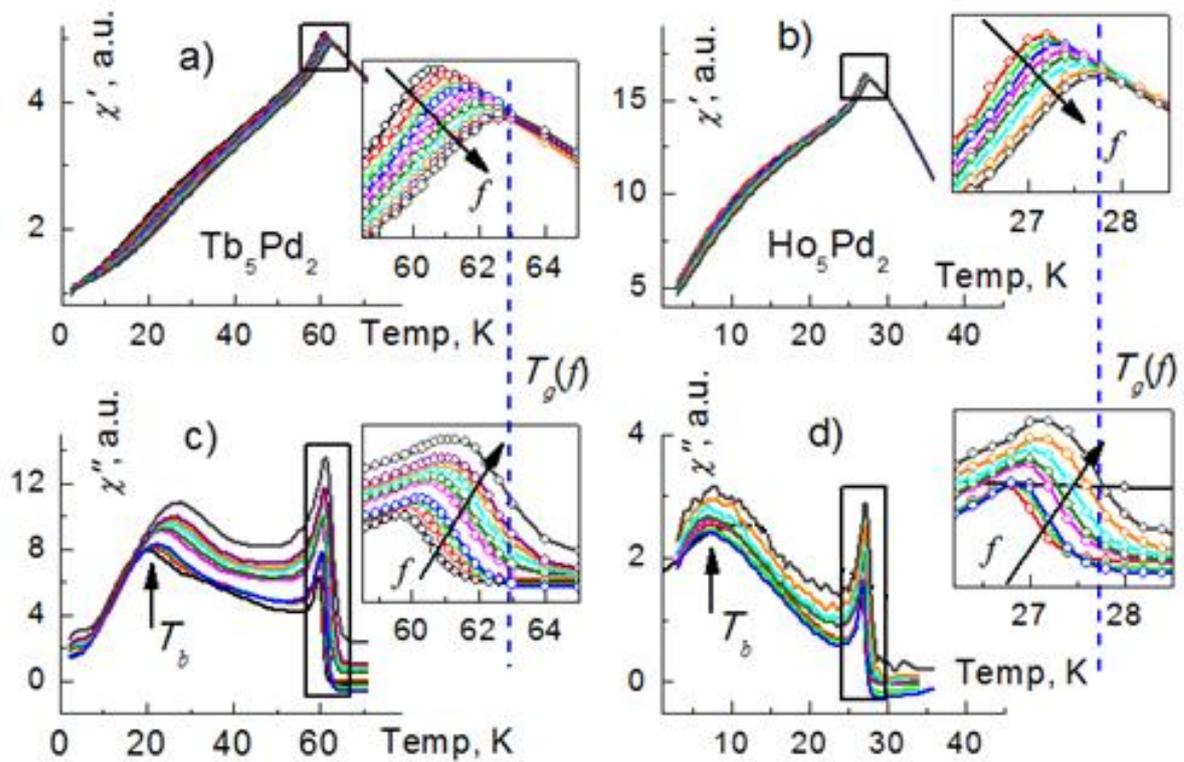


Рисунок 43 - Температурные зависимости реальной и мнимой компонент АС восприимчивости в широком интервале частот осциллирующего поля.

При охлаждении ниже температуры замерзания $T_{\max}(f)$ кривые $\chi''(\omega, T)$ для обоих соединений демонстрируют широкий диффузный максимум вблизи аномалий на ZFC кривой DC восприимчивости и реальной компоненты АС восприимчивости, указанной на рисунках 40 и 43 как T_b . Поскольку физический смысл мнимой компоненты АС восприимчивости заключается в диссипации энергии при циклическом изменении управляющего поля, то широкий максимум на кривой $\chi''(\omega, T)$ может быть связан с термической активацией движения доменных границ в образце либо с трансформацией магнитной структуры внутри доменов.

Простейшим методом анализа частотной зависимости максимумов на реальной и мнимой компонентах АС восприимчивости является оценка параметра Мидоша [167]. Если взять T_{\max} в качестве температуры замерзания в стекольной системе $T_g(f)$, то можно оценить параметр Мидоша

$$\delta T_f = \frac{\Delta T_f}{T_f * \Delta(\log f)},$$

величина которого позволяет различать замерзание спин-стекольного типа и

релаксационные процессы в системе невзаимодействующий (слабовзаимодействующих) магнитных кластеров. Было установлено, что $\delta T_f=0.008$ для Ho_5Pd_2 и $\delta T_f=0.012$ для Tb_5Pd_2 . Данные значения параметра Мидоша немного выше величин, характерных для канонических спиновых стекол $\delta T_f=0.002-0.008$ [36]. Для ансамбля невзаимодействующих магнитных объектов (частицы или кластеры) установлено, что значение параметра Мидоша значительно больше чем у спин-

стекольных систем $\delta T_f \sim 0.1$ [168]. Однако наличие взаимодействия между магнитными объектами может ослаблять чувствительность T_f к изменению частоты и уменьшать значение параметра Мидоша до значений характерных для канонических спиновых стекол [169].

Более детальный анализ частотной зависимости температуры замерзания $T_f(\omega)$ осуществляется на основании методики, в основе которой лежит гипотеза о том, что спин-стекольное замерзание может рассматриваться, как равновесный фазовый переход, реализующийся при охлаждении до критической температуры T_G [170]. В этом случае характерное время релаксации τ связано с корреляционным радиусом ξ через соотношение $\tau \sim \xi^z$ [171], где z – динамический критический индекс. Поскольку ξ расходится при приближении к критической температуре как $\xi \propto T/(T - T_G)^\nu$, где ν - критический индекс корреляционного радиуса, выражение для τ может быть записано следующим образом [167, 172]:

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{T_f - T_G}{T_G} \right)^{-z\nu} \quad (13)$$

где T_f – температура максимума на кривой $\chi'(\omega, T)$ и точки перегиба на кривой $\chi''(\omega, T)$ соответствует температуре замерзания при данной частоте осциллирующего поля f , τ характеризует временной масштаб динамических флуктуаций спинов и соответствует временному окну эксперимента $t_{obs} = 1/\omega = 1/2\pi f$ при T_f , τ_0 – соответствует минимальному времени, требующемуся для переворота флуктуирующего спина атома или суммарного момента кластера. Аппроксимация функции $T_f(\omega)$ для соединения Tb_5Pd_2 степенным законом (рисунок 44) позволила установить значения параметров $z\nu = 6.7$, $\tau_0 = 0.5 \cdot 10^{-11}$ сек, $T_G = 59.3$ К.

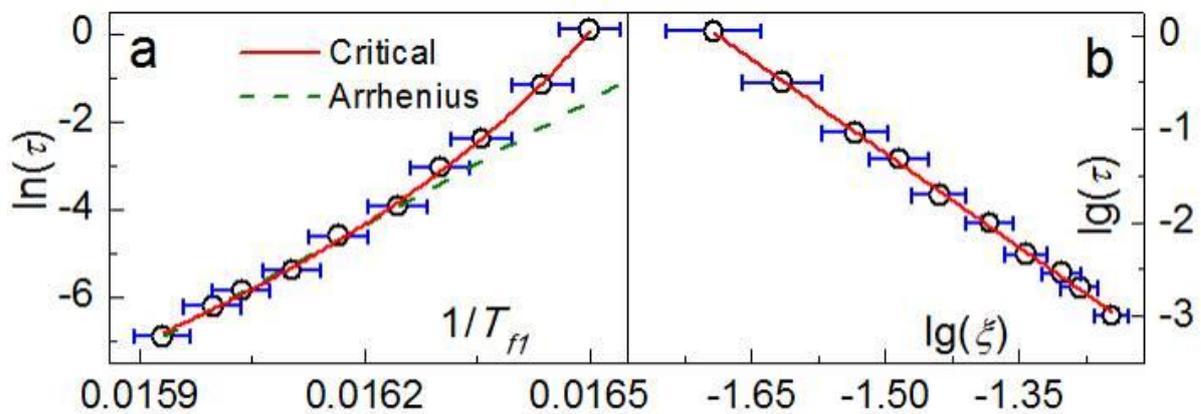


Рисунок 44 - Аппроксимация частотной зависимости температуры замерзания степенным законом в рамках модели критического замедления

Значение τ_0 немного превышает характерное время, необходимое для флуктуации магнитного момента атома в канонических спиновых стеклах $\tau_0 \sim 10^{-13}$ сек [173, 174]. Это указывает на возможное существование небольших по размеру спиновых кластеров в магнитной подсистеме образца. Значение произведения $z\nu = 6.7$ близко к рассчитанному теоретически значению $z\nu = 7.9$ для 3D изинговской спин-стекольной системы и существенно отличается от $z\nu = 2$ для обычного фазового перехода [175]. Значение критической температуры $T_G = 59.3$ К хорошо согласуется с температурой максимума на ZFC кривой DC восприимчивости. Таким образом, анализ частотной зависимости температуры замерзания $T_f(\omega)$ для соединения Tb_5Pd_2 при помощи теории критического замедления показал, что при температуре $T_G = 59.3$ К происходит фазовый переход в состояние типа кластерного стекла. Аналогичный результат был получен для соединения Ho_5Pd_2 .

Для того чтобы подтвердить вывод о существовании метастабильного пространственно неоднородного магнитного состояния типа кластерного стекла в соединениях Tb_5Pd_2 и Ho_5Pd_2 было проведено нейтронографическое исследование порошковых образцов данных соединений в широком интервале температур. Нейтронная дифракция показала, что корреляции ближнего магнитного порядка существуют в образцах при температурах значительно превышающих температуру замерзания T_f . При охлаждении ниже температуры T_N на нейтронограммах появляются широкие диффузные максимумы магнитной природы и гигантский магнитный сателлит в малых углах (рисунок 45).

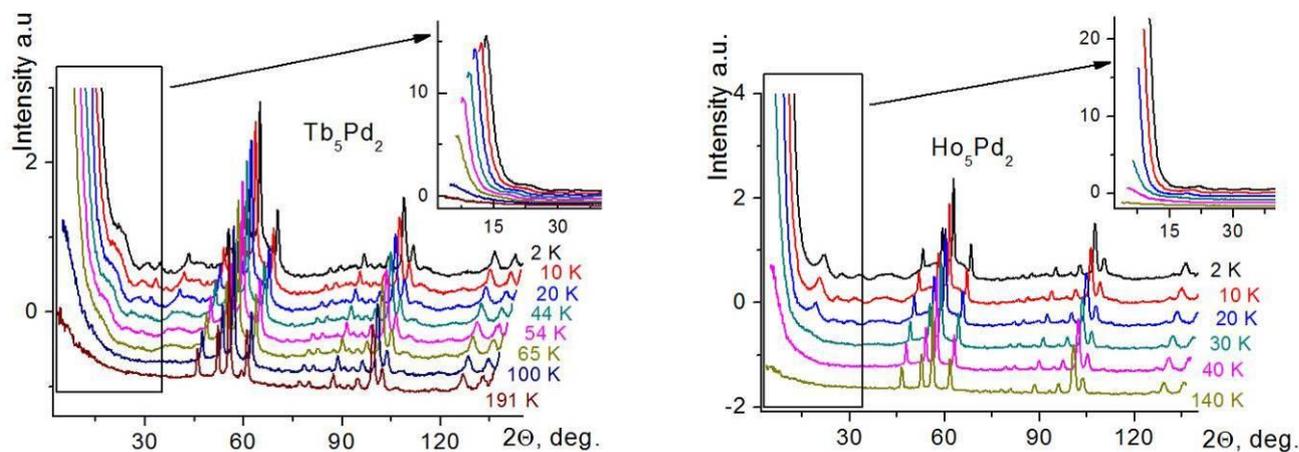


Рисунок 45 - Нейтронограммы порошковых образцов соединений Tb_5Pd_2 и Ho_5Pd_2 измеренные в широком интервале температур при длине волны $\lambda = 2.4$ Å.

Анализ угловых положений магнитных рефлексов показал, что ближний антиферромагнитный порядок является несоизмеримым с кристаллографической ячейкой и может быть описан волновым вектором магнитной структуры типа $k = (\mu \mu \mu)$. Таким образом, нейтронографический эксперимент подтвердил результаты магнитных измерений и однозначно указал на отсутствие дальнего магнитного порядка в соединениях R_5Pd_2 . Кроме того, в

эксперименте было подтверждено существование кластеров с ближним антиферромагнитным порядком во всём интервале температур $T < T_c$.

4.6 Электронные свойства Fe- и Cu-содержащих высокотемпературных сверхпроводников и других сверхпроводящих систем с аномальным типом спаривания

Облучение быстрыми нейтронами является наилучшим методом создания немагнитных центров рассеяния электронов в металлах. Этот метод, наряду с легированием немагнитными изовалентными примесями, является чрезвычайно информативным инструментом для изучения фундаментальных физических свойств сверхпроводников,

Так, например, для «обычных» сверхпроводников с электрон-фононным взаимодействием немагнитное рассеяние не является распаривающим (теорема Андерсона), температура сверхпроводящего перехода T_c в случае изотропного однозонного сверхпроводника не меняется. Тем не менее, для более сложной зонной структуры, для которой сверхпроводящая щелевая функция $\Delta(E)$ сильно анизотропна или имеет различную величину для различных листов поверхности Ферми, достаточно сильное рассеяние может приводить к эффективному «усреднению» $\Delta(E)$, приводящему к некоторому уменьшению T_c . Кроме того, подобные эффекты усреднения для других спектральных функций, плотности фононных состояний $F(\omega)$ и плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, могут приводить к уменьшению или (в более редких случаях) увеличению T_c . В любом случае T_c остается конечной, если $N(E_F)$ отлична от нуля.

Напротив, немагнитное рассеяние является распаривающим в случае «необычных» сверхпроводников, для которых квазичастицами, приводящими к куперовскому спариванию электронов, вместо фононов являются магнитные возбуждения. Необходимое условие существования такого механизма сверхпроводимости – различные знаки щелевой функции $\Delta(E)$ для различных участков поверхности Ферми, так что эффекты «усреднения», возникающие при относительно слабом немагнитном рассеянии, приводят к $\Delta(E) = 0$ и, следовательно, к полному подавлению сверхпроводимости.

Таким образом, облучение быстрыми нейтронами как метод создания однородных в атомном масштабе немагнитных центров рассеяния является тестовым для получения новых фундаментальных научных данных о механизме сверхпроводимости в пниктидах и халькогенидах переходных металлов на основе железа, а также других «необычных» сверхпроводниках.

Конкретные задачи исследований в рамках Госконтракта заключались в следующем:

- Синтезе моно- и поликристаллических образцов и их аттестации (структурно-фазовый анализ, исследование сверхпроводящих свойств);
- Облучении образцов быстрыми нейтронами при температуре $60 \pm 10^\circ\text{C}$ в широком интервале

флюенсов $\Phi = 5 \cdot 10^{18} - 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$,

- Исследования структуры, свойств нормального (электросопротивление ρ и постоянная Холла R_H) и сверхпроводящего (T_c и наклон второго критического поля dH_{c2}/dT) состояний;
- Изохронном отжиге облученных образцов в интервале температур $100 - 1000 T_c$. и исследовании их физических свойств.

Для решения поставленной задачи проведены синтез и аттестация:

- монокристаллических образцов $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ ($x = 0, 0.04, 0.06, 0.08, 0.17, 0.2$); $CaFe_{2-x}Co_xAs_2$ ($x = 0, 0.2$); $SrFe_2As_2$; $EuFe_2As_2$; $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ ($x = 0.218, 0.356, 0.531$);
- моно- и поликристаллических образцов $FeSe$;
- монокристаллических образцов Cu_xTiSe_2 ;
- монокристаллических образцов алмаза, легированного бором (2.5 ат.%)
- монокристаллических пленок $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$ ($x = 0.12, 0.14$).

Проведено исследование влияние облучения быстрыми нейтронами и последующего изохронного отжига на физические свойства образцов $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ ($x = 0, 0.2$); $CaFe_{2-x}Co_xAs_2$ ($x = 0, 0.2$); $SrFe_2As_2$; $EuFe_2As_2$; $FeSe$.

Для более детального понимания проблемы влияния облучения на свойства «необычных» сверхпроводников были проведены синтез и аттестация моно- и поликристаллических образцов $Lu_2Fe_3Si_5$ ($T_c = 5.8 \text{ K}$), поликристаллических образцов $LaPt_4Ge_{12}$ ($T_c = 8.3 \text{ K}$), $Sc_5Ir_4Si_{10}$ ($T_c = 8.6 \text{ K}$), Mo_3Al_2C ($T_c = 9.4 \text{ K}$), исследовано влияние облучения быстрыми нейтронами и последующего изохронного отжига на их физические свойства.

Масштаб деградации сверхпроводимости при облучении быстрыми нейтронами исследованных систем меняется в широком интервале флюенсов от $3 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ (Рисунок 4б), за исключением Mo_3Al_2C и $FeSe$. Однако концентрация радиационных дефектов зависит не только от флюенса облучения, но и, в большей степени, от структурных особенностей данного соединения (симметрия кристаллической решетки, валентность атомов, их размер и т.д.), а также стабильности дефектов при данной температуре облучения ($60 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$), при которой только часть дефектов «выживает» в процессе облучения. Для определения относительной концентрации дефектов удобнее использовать пропорциональную ей величину - остаточное электросопротивление ρ_0 . С другой стороны, масштаб деградации сверхпроводимости в любом случае должен определяться соотношением характеристик нормального и сверхпроводящего состояний: энергий (\hbar/τ) и ($k_B T_c$), или длин ξ_0 и l_{tr} (τ - время электронной релаксации, $\xi_0 = (\hbar v_F)/(2\pi k_B T_c)$ - сверхпроводящая длина когерентности, $l_{tr} = v_F \tau$ - длина свободного пробега электрона); в этом случае нужно знать только интегральную рассеивающую способность дефектов, а не их тип, концентрацию и т.д., поэтому нет смысла специально изучать тип радиационных

дефектов.

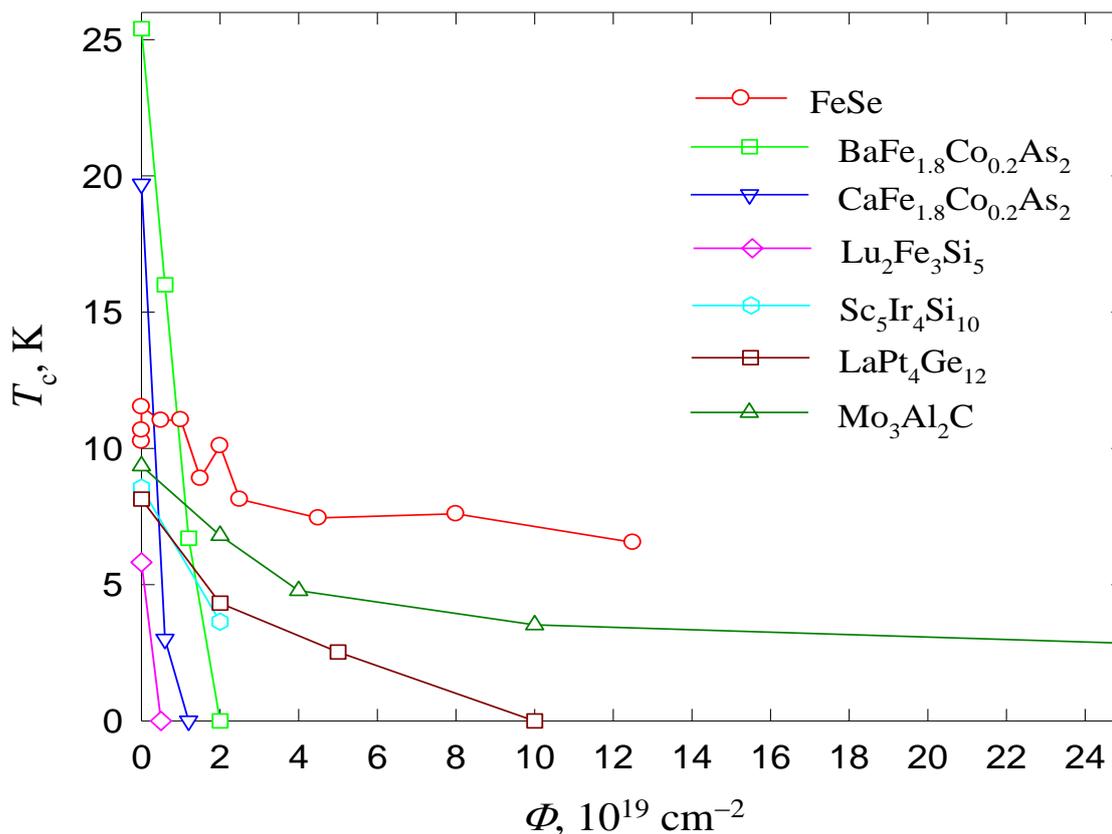


Рисунок 46 - Температура сверхпроводящего перехода T_c как функция флюенса облучения быстрыми нейтронами Φ .

Действительно, T_c как функция ρ_0 (рисунок 47) для соединений типа $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$, FeSe и $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{12}$ демонстрирует более систематическое поведение: T_c стремится к нулю при ρ_0 порядка нескольких десятых мОм*см. В том числе, сравнимая скорость уменьшения T_c наблюдается и для FeSe, так что неполное подавление сверхпроводимости при облучении (рисунок 46) является следствием меньшей стабильности радиационных дефектов в этом соединении по сравнению с другими.

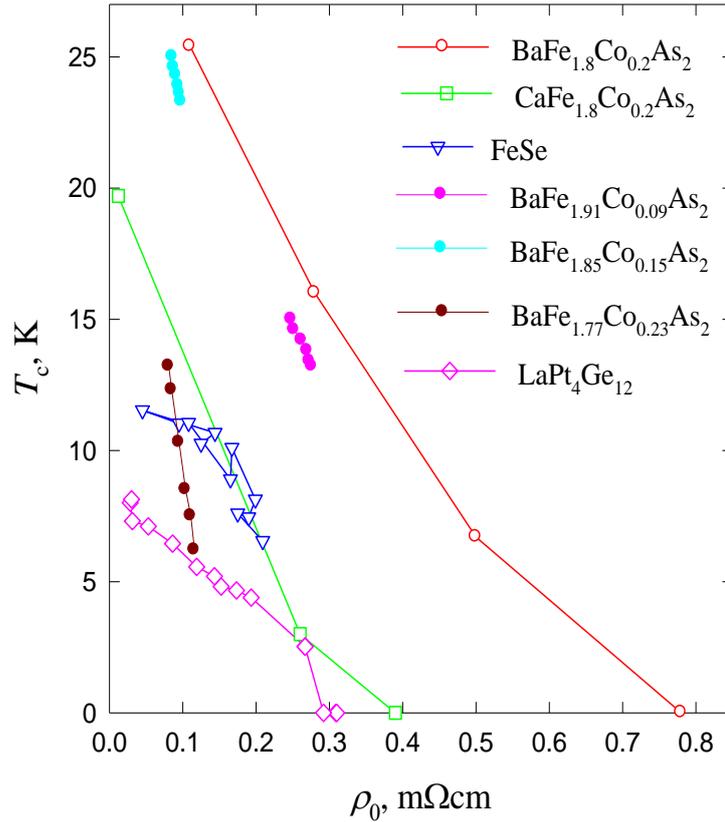


Рисунок 47 - T_c как функция остаточного электросопротивления ρ_0 . Светлые точки – облучение быстрыми нейтронами, темные точки – облучение 3 МэВ протонами [176].

Чтобы сравнить экспериментальные результаты с существующими теоретическими моделями, используем универсальное уравнение Абрикосова-Горькова, справедливое в случае механизма сверхпроводимости, приводящего к знакопеременной щели (щель имеет разные знаки на различных участках одной поверхности Ферми – d-спаривание, или на ее разных листах – s^\pm -спаривание) и описывающее подавление сверхпроводимости при рассеянии на немагнитных примесях (дефектах):

$$\ln(1/t) = \psi(g/t + 1/2) - \psi(1/2), \quad (14)$$

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

Однако непосредственное сравнение модели Абрикосова-Горькова с экспериментом оказывается проблематичным по нескольким причинам. Во-первых, непосредственное измерение времени релаксации τ – это очень сложная задача; его можно определить как $\tau = (m^* R_H)/(e \rho_0)$, где m^* – зонная электронная масса, R_H – коэффициент Холла, но это соотношение справедлива лишь

для простой однозонной модели. Реальная зонная структура намного сложнее; для соединений типа $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ поверхность Ферми состоит из двух дырочных и двух электронных цилиндров, так что определение τ через R_H и ρ_0 в принципе невозможно. Во-вторых, величина τ , которая входит в уравнение Абрикосова-Горькова, относится только к межзонному рассеянию типа электроны-дырки; оно составляет лишь часть от полного, которое включает в себя еще внутризонное рассеяние, а также межзонное типа электроны-электроны и дырки-дырки. Поэтому определение g через, например, ρ_0 и λ_c всегда переоценивают скорость уменьшения T_c . Более корректно вычисление g из соотношения $g = \xi_0/l_{tr}$, используя соотношения для наклона второго критического поля $-dH_{c2}/dT = \phi_0/(0.69 \cdot 2\pi\xi^2 T_c)$, где $1/\xi^2 \approx 1/\xi_0(1/\xi_0 + 1/l_{tr})$, а величины ξ_0 и l_{tr} определять независимо, анализируя зависимости $-dH_{c2}/dT$ от ρ_0 ; в этом случае как ξ_0 , так и l_{tr} к одному и тому же типу электронного взаимодействия, независимо от конкретной топологии поверхности Ферми.

Отметим, что такой способ определения g оказывается неэффективным в случае $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ и FeSe , так как из-за значительных сверхпроводящих флуктуаций при $T > T_c$ и существенной неоднородности образцов по составу зависимости $H_{c2}(T)$ оказываются сильно нелинейными (с положительной кривизной при $H < 0.5$ Тл и положительной кривизной при $H > 5$ Тл), так что корректное определение величины $-dH_{c2}/dT$ оказывается невозможным. Тем не менее, в случае $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$, $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{12}$, $\text{Sc}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ хорошая линейность зависимостей $H_{c2}(T)$ позволяет провести сравнение с теорией; во всех случаях $T_c \rightarrow 0$ при $g \approx 1.5$ (случай $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ показан на вставке на рисунке 48), что на фактор ~ 5 больше $g_c = 0.28$. Проведенные различными способами оценки в случае $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ и FeSe также показывают существенно более медленное подавление сверхпроводимости, чем следует из уравнения Абрикосова-Горькова.

Рисунок 48 демонстрирует универсальность зависимости T_c от приведенного электросопротивления ρ_0/ρ_{300} (которое не зависит от качества образца) для двух типов немагнитных рассеивателей – немагнитных примесей и радиационных дефектов, что согласуется с общей концепцией несущественных изменений зонной структуры при облучении быстрыми нейтронами. Эта концепция также поддерживается наблюдаемыми при облучении исследованных соединений незначительными изменениями коэффициента Холла R_H (т.е. концентрации носителей заряда).

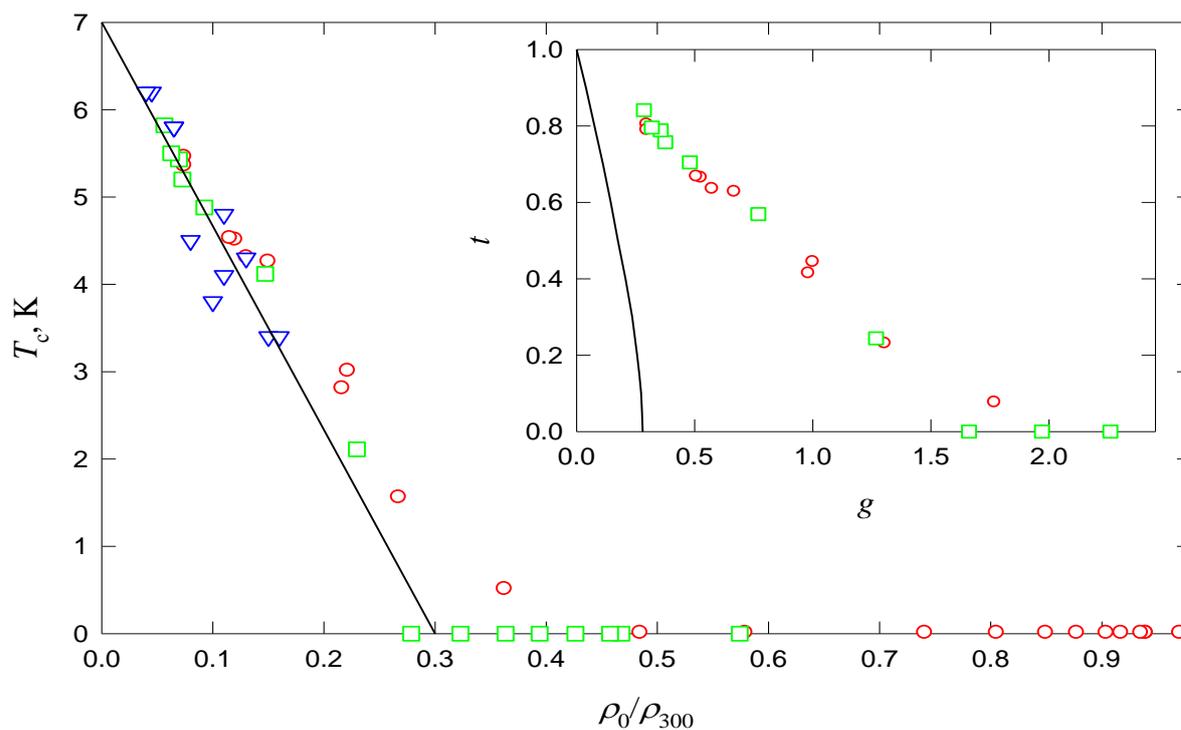


Рисунок 48 - T_c как функция приведенного электросопротивления ρ_0/ρ_{300} для облученных и отожженных поликристаллических (o) и монокристаллических (\square) образцов $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$, монокристаллов $(\text{Lu-R})_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ ($R=\text{Y, Sc, Dy}$) (∇)[177]; сплошная линия проведена через экспериментальные точки. На вставке показана зависимость $t = T_c/T_{c0}$ от $g = \hbar/(2\pi k_B T_{c0} \tau)$ для поликристаллических (o) и монокристаллических (\square) образцов $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$; сплошная линия – модель Абрикосова-Горькова.

Качественно отличное поведение сверхпроводящих свойств наблюдается при облучении соединения $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$, которое было выбрано как пример предполагаемого соединения с электрон-фононным взаимодействием. Относительно большая величина электросопротивления ρ_0 и ее слабая температурная зависимость (рисунок 49) свидетельствуют о том, что длина свободного пробега l_{tr} близко к межатомному расстоянию (правило Иоффе-Регеля), т.е. это соединение имеет сильно разупорядоченную структуру.

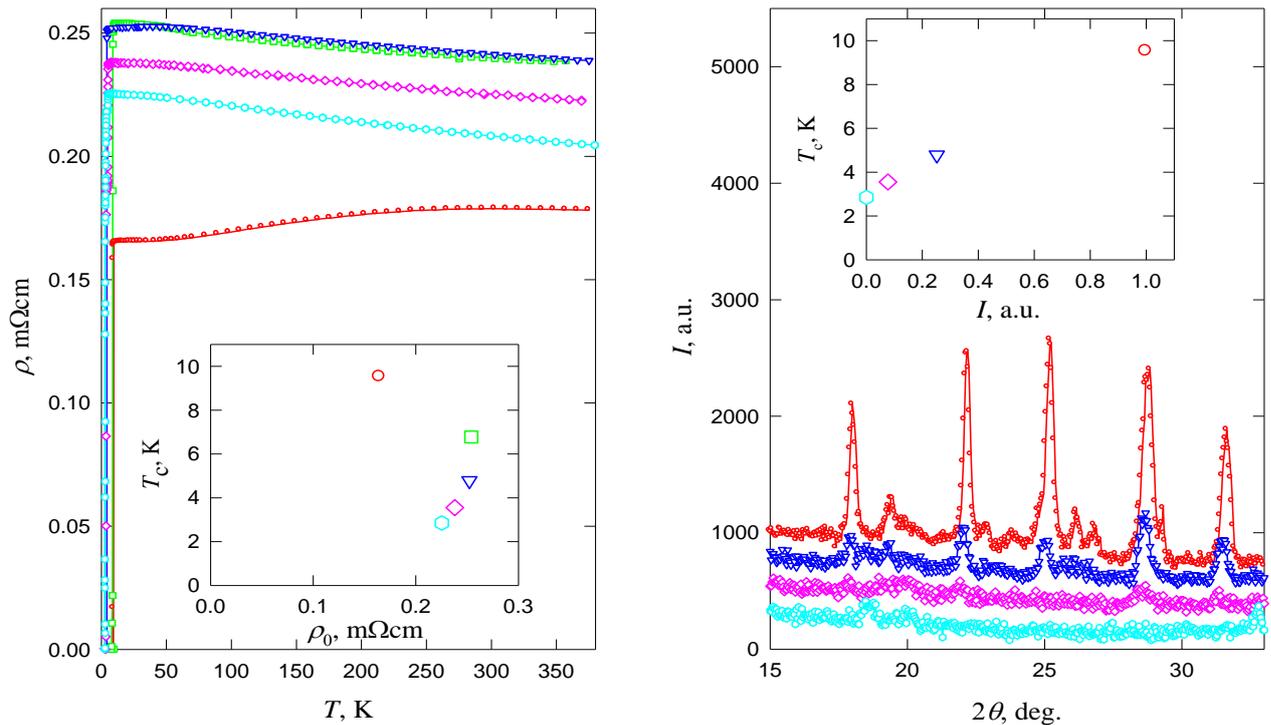


Рисунок 49 - Температурная зависимость электросопротивления ρ (слева) и рентгенограммы (справа) исходного (o) и облученных флюенсами $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ (\square), $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ (∇), $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ (\diamond), $2.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ (\triangle) образцов $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$. На вставках – T_c как функции ρ_0 и средней интегральной интенсивности структурных рефлексов I .

Следовательно, различные механизмы, приводящие к эффективному «усреднению» сверхпроводящей щели (модель Абрикосова-Горькова и ее модификации) или электронной структуры вблизи поверхности Ферми, приводящие к уменьшению (как в соединении типа A-15 Nb_3Sn [178]) или увеличению (как в Mo_3Ge [179]) $N(E_F)$ и T_c , должны приводить лишь к незначительным эффектам, возникающих при дополнительном разупорядочении, возникающем при облучении. Действительно, облучение $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ приводит (рисунок 49) к слабым изменениям ρ (или величины I_{tr}), коэффициента Холла R_H (концентрации носителей заряда) и $-dN_c/dT$ (плотности состояний $N(E_F)$). Однако наблюдаемое значительное уменьшение T_c (от 9.4 до 2.8 K) явно не согласуется с предполагаемым электрон-фононным механизмом сверхпроводимости. Величина T_c не показывает коррелированного поведения с величиной ρ_0 (рисунок 49), так что причины уменьшения T_c в $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ остаются неясными.

Отметим, что структурное состояние в $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$, в отличие от других исследованных соединений, качественно меняется при облучении: происходит постепенная потеря дальнего порядка (аморфизация) до полного исчезновения структурных рефлексов на рентгенограммах, а T_c показывает хорошую корреляцию с их интенсивностями (рисунок 49). Можно предположить, что потеря дальнего порядка приводит к таким изменениям гипотетических квазичастиц,

ответственных за сверхпроводящее спаривание, которые приводят к уменьшению их спектрального веса или изменениям их характерных энергий в область величин, не благоприятных для сверхпроводимости. Отметим, что для фононов их спектральный вес не меняется, а изменения плотности состояний $F(\omega)$ минимальны, так что в случае $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ электрон-фононный механизм сверхпроводимости кажется несущественным (возможно, присутствует смешанное взаимодействие, с чем и связано неполное подавление сверхпроводимости). В случае других исследованных сверхпроводников эффекты аморфизации не наблюдаются, однако разупорядочение также может, в принципе, приводить к таким изменениям квазичастиц (например, магнитных возбуждений, обычно предполагаемых для высокотемпературных сверхпроводников на основе меди и железа), которые делают спаривание неэффективным. Такой сценарий поддерживается тем, что в соединениях этого класса сверхпроводимость наблюдается только при допинге (или давлении) вблизи точки АФМ упорядочения (иногда вблизи перехода типа волны зарядовой плотности), которая исчезает при удалении вне этой области.

Это предположение приводит к качественно иному взгляду на причины уменьшения T_c при разупорядочении: распаривание при немагнитном рассеянии или «уничтожение» самих квазичастиц, приводящих к спариванию? Чтобы ответить на этот вопрос, нужны детальные исследования более широкого класса «необычных» сверхпроводников, а также изучить поведение тех экспериментальных величин, которые прямо или косвенно связаны с характеристиками спектра квазичастиц, являющихся переносчиками куперовского спаривания.

4.7 Радиационные эффекты в ферритных и мартенситных (в том числе дисперсно-упрочненных оксидами) сталях

Ферритно-мартенситные коррозионно-стойкие стали являются приоритетными кандидатными материалами оболочек и чехлов ТВС быстрых реакторов и первой стенки термоядерных реакторов для возможной замены сильно распухающих дорогостоящих сталей аустенитного класса, являющихся на сегодняшний день основным конструкционным материалом активной зоны реакторов на быстрых нейтронах. Эти материалы характеризуются малой наведенной активностью, низким по сравнению с аустенитными сталями вакансионным распуханием, низкой ползучестью, высокой степенью устойчивости к высокотемпературному и гелиевому охрупчиванию [180]. Рассматриваются возможности применения хромистых сталей в качестве конструкционного материала blankets и рабочей камеры ТЯР. Имеющиеся в настоящее время данные свидетельствуют о весьма высокой стойкости этих сталей против распухания. Например, при флюенсе ~ 150 СНА распухание составляет около 0.5 %, что примерно на два порядка ниже распухания аустенитных сталей. Хромистые стали не подвержены высокотемпературному радиационному охрупчиванию (ВТРО, при 600-750⁰С) и охрупчиванию при умеренных

температурах (450-550⁰С), что выгодно отличает их от аустенитных сталей, склонных к ВТРО, но проявляют склонность к низкотемпературному радиационному охрупчиванию (ниже 350⁰) [181]. Поэтому являются актуальными исследования, направленные на выявление причин приводящих к низкотемпературному охрупчиванию хромистых сталей и поиску методов преодоления этого недостатка. В таких исследованиях, методы, основанные на дифракции тепловых нейтронов, дают уникальную объемную информацию о структуре, внутренних напряжениях и природе образования и растворения фаз под воздействием облучения.

С целью предусмотренного ТЗ получения новых научных данных о радиационных эффектах в ферритных и мартенситных (в том числе дисперсно-упрочненных оксидами) сталях исследованы кристаллическая структура, фазовый состав и внутренние микронапряжения в исходном (необлученном) и облученном разными флюенсами быстрых нейтронов состояниях образцов:

- чистого ($\rho_{300\text{ К}}/\rho_{4.2\text{ К}} \sim 300$) никеля и никеля, легированного бором и углеродом;
- приготовленного вакуумной плавкой модельного сплава состава Fe₆₂Ni₃₅Ti₃;
- аустенитной стали ЧС68 х.д. производства ОАО "Машиностроительный завод";
- аустенитной стали ЧС68 х.д. производства ОАО «Первоуральский новотрубный завод».

Облучены флюенсами быстрых нейтронов 10¹⁸, 10¹⁹ и 5×10¹⁹ см⁻² и «высвечиваются» для снижения уровня наведённой радиоактивности до предельно допустимой нормы образцы:

- ферритно-мартенситных сталей ЭК-181, ЧС-139 после различных термообработок;
- модельного сплава Fe_{85.8}Cr_{0.2}W₂;
- модельного сплава Fe_{77.8}Cr_{0.2}W₂Y₂TiO₅, дисперсно упрочнённого оксидом иттрия;

Облучение образцов, проводили в «мокрых» облучательных каналах, устанавливаемых в полости тепловыделяющих сборок (ТВС) исследовательского ядерного реактора ИВВ-2М. Величина плотности потока быстрых нейтронов энергией $E_n \geq 0,1$ МэВ в «мокром» канале, установленном в ТВС реактора ИВВ-2М, равна 2.23×10¹⁴ см⁻²сек⁻¹. Температура облучения 80⁰С. Изохронные отжиги облученных образцов проводили в вакууме (10–5 мм рт. ст.) в течение 30 мин при каждой температуре.

В ходе выполнения проекта использовали современные экспериментальные методы исследований (нейтронную и рентгеновскую дифракцию). Нейтронографические исследования проводили на стационарном исследовательском атомном реакторе ИВВ-2М (г. Заречный). При измерениях использовали дифрактометр высокого разрешения. Длина волны монохроматических нейтронов $\lambda=1.521$ Å, разрешение дифрактометра составляло $\Delta d/d = 0.002$. Рентгеновские данные были получены на двух дифрактометрах ДРОН-УМ1 и Дрон-4 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Уточнение параметров кристаллической структуры выполняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программного пакета «Fulprof» [182]. В нём теоретический профиль дифрактограмм, полученный размытием рефлексов с интегральными интенсивностями в угловом

пространстве с учетом постоянных конкретного прибора (формы и полуширины линий), сравнивается с экспериментальным. В реальном материале чаще всего реализуется сложное структурное состояние, обусловленное многими причинами, отражением чего является уширение дифракционных рефлексов при изучении внутреннего строения материала методами рентгеновской или нейтронной дифракции. Наиболее часто наблюдается уширение рефлексов за счет уменьшения размера зерен или внутренних микронапряжений в объеме материала. Анализ причин уширения также реализован в компьютерной программе FullProf при анализе дифракционного профиля с использованием эталонной (приборной) функции угловой зависимости разрешения дифрактометра.

На основании нейтронографических (на массивных образцах) и рентгеновских (на фольгах) исследований установлено:

Чистый ($\rho_{300\text{ К}}/\rho_{4.2\text{ К}} \sim 300$) никель и никель, легированный бором и углеродом

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 после облучения флюенсами 1×10^{18} и 1×10^{19} 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 образце, облученном 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 $d\Sigma/d\Omega$. Разностная кривая (рисунок 50), 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.

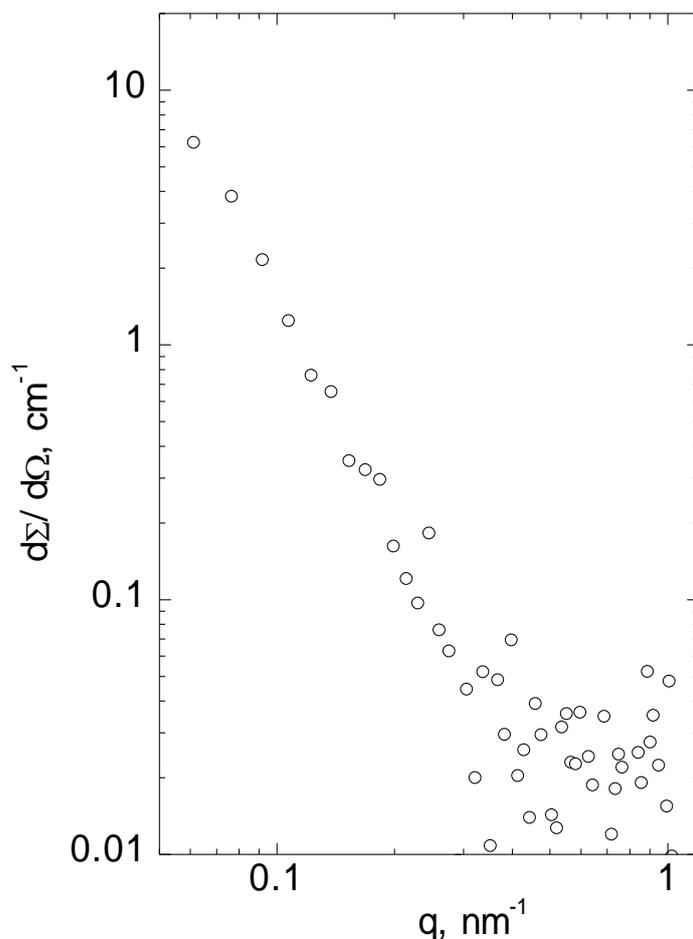


Рисунок 50 - Разностная кривая, полученная вычитанием сечений, измеренных на образцах, облученных флюенсами $\Phi=1 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ и $\Phi=1 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

Полученный результат коррелирует с ранее выполненными нами экспериментальными исследованиями 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 [183].

Исследования изменений структурно-фазовых состояний и физико-механических свойств чистого никеля и никеля, легированного бором и углеродом, в условиях радиационного (нейтроны и электроны) и деформационного воздействий показали:

- В чистом никеле, содержащем деформационную микроструктуру, как при электронном, так и при нейтронном облучениях в районе комнатных температур наблюдается сепарация радиационных дефектов, заключающаяся в том, что значительная часть генерированных облучением собственных межузельных атомов попадает при миграции на дислокационные стоки и не участвует в рекомбинации с вакансиями. В результате этого происходит накопление вакансий, концентрация которых может превышать их концентрацию в отожженном никеле

почти вдвое. Сепарация радиационных дефектов зависит от степени деформации и коррелирует с мощностью стоков.

- Характер роста электросопротивления при электронном и нейтронном облучениях в районе комнатных температур в зависимости от количества генерированных дефектов одинаков и укладывается на единые зависимости как для отожженного, так и для деформированного никеля.
- При облучении электронами в сплаве Ni-C накопление вакансий сдерживается наличием атомов углерода. При отжиге на III стадии мигрирующие вакансии захватываются атомами углерода с образованием V-C комплексов, стабильных до ~ 500 К. Комплексы имеют почти симметричную конфигурацию.
- При нейтронном облучении атомы углерода сдерживают накопление вакансионных дефектов. Рассмотрены возможные механизмы этого эффекта. V-C комплексы также формируются на III стадии отжига при распаде первичных вакансионных кластеров. Образование комплексов конкурирует с формированием вторичных кластеров и доминирует при малой дозе.
- В микролегированном никеле, содержащем бор и закаленном от температуры 1170 К, при отжиге выше 500 К происходит выход бора из твердого раствора за счет термической диффузии. Возврат бора в твердый раствор наблюдают выше 800 К.
- При облучении как нейтронами, так и электронами выход бора из твердого раствора происходит в сплаве Ni-B предположительно за счет образования мигрирующих комплексов собственных межузельных атомов с атомами бора. При последующем изохронном отжиге за счет мигрирующих вакансий и вакансий, образующихся при диссоциации вакансионных кластеров, наблюдают дальнейший выход бора из твердого раствора в сплавах Ni-B и Ni-B-C.
- Вакансионные кластеры в сплавах Ni-B и Ni-B-C диссоциируют при 500-600 К, а в сплаве Ni-C и в чистом никеле более стабильны и сохраняются до 700 К.
- При отжиге и электронном облучении сплавов Ni-B и Ni-B-C выявлена корреляция между структурно-фазовыми изменениями и механическими свойствами. При облучении нейтронами до флюенса 10^{20} см⁻² происходит упрочнение никеля за счет накопления вакансионных кластеров в каскадах смещений. При этом микротвердость возрастает от 750 до 2000 МПа.

Сплав состава Fe₆₂Ni₃₅Ti₃

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 (рисунок 51).

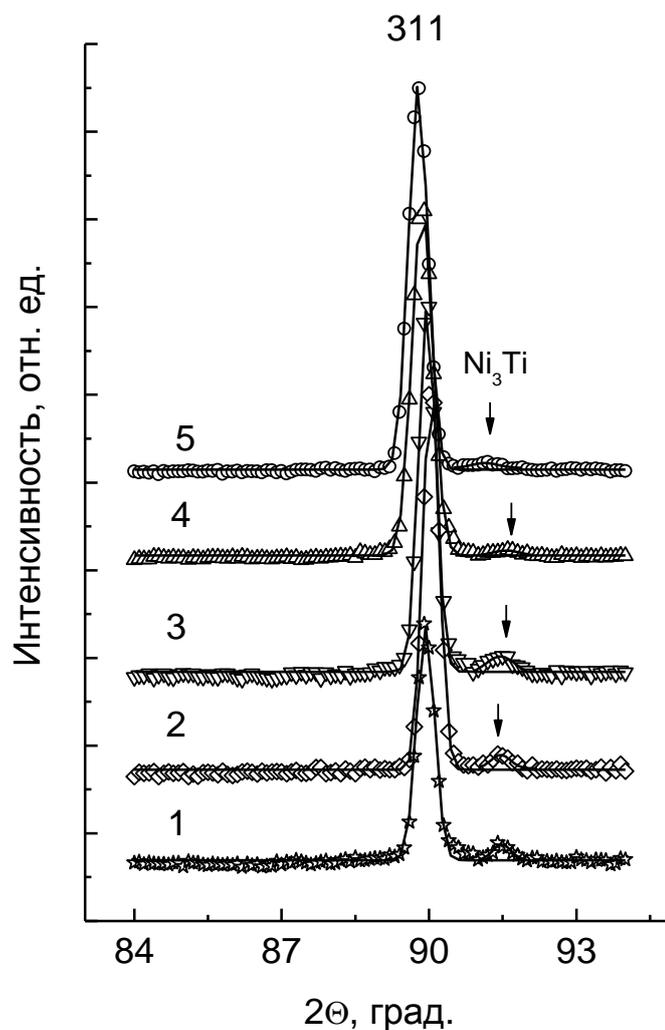


Рисунок 51 - Фрагмент нейтронограмм образца Fe₆₂Ni₃₅Ti, облученного флюенсом $\Phi=10 \times 10^{19} \text{ см}^2$ при разных температурах изохронного отжига, рефлексы (311) ГЦК матрицы и γ' - фазы Ni₃Ti: 1 - 20 С, 2 - 500 С, 3 - 650 С, 4 - 800 С, 5 - 1100 С.

На начальном этапе облучения увеличиваются концентрация и размер выделений, 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 $\Phi=5 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}$ преобладает влияние радиационных дефектов на состояние решетки матрицы, что приводит к увеличению параметра решетки матрицы и величины микронапряжений. При изохронных отжигах образца Fe₆₂Ni₃₅Ti₃, облучённого флюенсом быстрых нейтронов 10^{20} см^{-2} , 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' - Ni₃Ti фазы с образованием тройного твердого раствора Fe-Ni-Ti, сопровождающегося исчезновением микронапряжений (рисунок 52) [184].

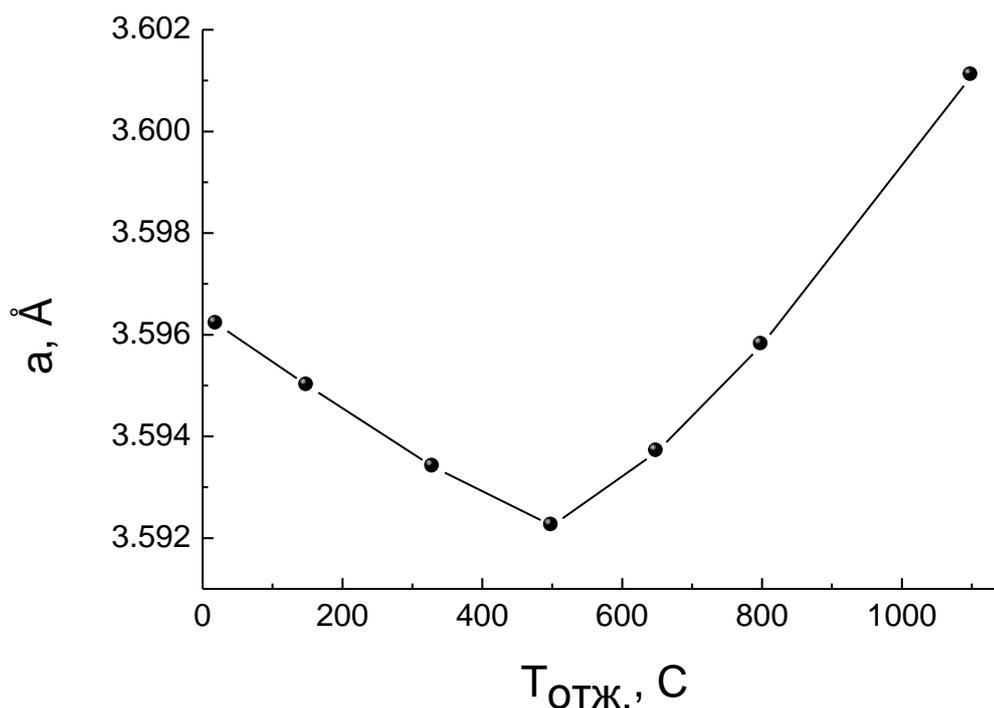


Рисунок 52 - Зависимость параметра решетки (a) ГЦК матрицы образца Fe62Ni35Ti3, облученного флюенсом $\Phi=10 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ от температуры изохронного отжига.

Аустенитная реакторная сталь ЧС68 х.д.

Наиболее информативными для выявления радиационных эффектов в конструкционных сталях для атомной промышленности являются данные, полученные на образцах, отработавших в штатном режиме в процессе эксплуатации ядерного реактора. Сравнение этих данных с данными имитирующих экспериментов позволяют лучше представить процессы в материалах, подвергнутых облучению нейтронами. До настоящего времени недостаточно представителен объём 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 $\sim 4 \div 5$ лет). Именно поэтому в рамках настоящего Госконтракта выполнены такие исследования на оболочечной, аустенитной стали ЧС68 х.д. двух партий:

- партия 609, оболочка ТВЭЛ производства ОАО "Машиностроительный завод (МСЗ)";
- партия 738, оболочка ТВЭЛ производства «Первоуральский новотрубный завод (ПНТЗ)».

В таблице 5 приведен химический состав трубных заготовок из стали ЧС-68 х.д.

Таблица 5 - Химический состав трубных заготовок из стали ЧС-68 х.д.

| Параметр | Результаты контроля | |
|--------------------------|---------------------|-----------------|
| | ПНТЗ/ Партия 738 | МСЗ/ Партия 609 |
| Химический состав, % вес | | |
| - углерод | 0,06 | 0,06 |
| - марганец | 1,50 | 1,36 |
| - кремний | 0,50 | 0,49 |
| - сера | 0,003 | 0,007 |
| - фосфор | 0,012 | 0,009 |
| - хром | 16,3 | 16,20 |
| - никель | 14,4 | 14,91 |
| - молибден | 2,20 | 2,35 |
| - титан | 0,28 | 0,36 |
| - ванадий | 0,10 | 0,20 |
| - алюминий | 0,02 | 0,04 |
| - бор | 0,003 | 0,003 |
| - азот | 0,014 | 0,008 |
| - кобальт | 0,010 | 0,01 |
| - железо | остальное | остальное |

Для исследования исходного структурного состояния сталей из длинной трубки были вырезаны 2 образца партии 609 (N1 и N2) разнесенных по длине, и один образец партии 738 (N3). ТВЭЛы с оболочками из этих партий сталей эксплуатировали в реакторе БН-600 в составе ТВС № 18 17 4565 02 в течение 558,4 эффективных суток. Для исследования структурного состояния облучённой стали партии 738 из оболочки ТВЭЛа были вырезаны также 2 образца длиной 30 мм: один № 660801 из нижней части, другой № 660416 из центральной части. Это позволило выявить влияние температуры облучения $T_{\text{эксп}}$ и плотности потока нейтронов Φ на физико-механические свойства стали. Параметры облучения:

- образец № 660801 – $T_{\text{эксп}}=370$ °С, $\Phi=3$ сна;
- образец № 660416 – $T_{\text{эксп}}=525$ °С, $\Phi=76$ сна.

Исходное состояние

В таблице 6 приведены результаты нейтронографического анализа исходного (до облучения) состояния обеих сталей.

Таблица 6 - Параметр решетки a , величины микродеформаций вдоль кристаллографических направлений $\Delta d/d$ и размер областей когерентного рассеяния L .

| | N1 (609) | N2 (609) | N3(738) |
|--|------------|------------|-------------|
| $a, \text{Å}$ | 3.59795(8) | 3.59835(8) | 3.58934(26) |
| $\Delta d/d * 10^{-4} (hkl)$ | | | |
| 111 | 10.8 | 11.1 | 9.84 |
| 200 | 22.3 | 24.3 | 29.52 |
| 220 | 13.6 | 14.4 | 14.76 |
| 311 | 19.2 | 20.7 | 24.15 |
| 222 | 10.8 | 11.1 | 9.84 |
| 400 | 22.3 | 24.3 | 29.52 |
| $\langle \Delta d/d * 10^{-4} \rangle$ | 16.5(4) | 17.7(5) | 19.6(9) |
| $L(\text{ОКР}), \text{Å}$ | >10000 | >10000 | 637(8) |

Из таблицы видно, что максимальные микродеформации возникают в направлениях типа (200), средние в (220) и минимальные в (111). Для анализа напряжений использовали данные работы [185], в которой были выполнены измерения анизотропии модуля упругости в аустенитной стали AISI308. Необходимо отметить, что все образцы подверглись деформации прокатки, т.е. находятся в напряженном состоянии. Для сравнения с литературными данными были вычислены величины отношений микродеформаций вдоль направления (111) к направлениям (100) и (110) в исследованных образцах и рассчитанные с использованием литературных величин модулей Юнга. Результаты сравнения представлены в таблице 7.

Таблица 7 - Отношения величины микродеформации вдоль направления (111) к направлениям (100) и (110) в исследованных образцах и рассчитанное с использованием литературных величин модулей Юнга.

| | 111/100 | 111/110 |
|------------|---------|---------|
| Образец №1 | 0,48 | 0,77 |
| №2 | 0,49 | 0,79 |
| №3 | 0,33 | 0,67 |
| Литература | 0,36 | 0,69 |

Как видно, качественно результаты согласуются с литературными.

Состояние после облучения

В таблице 8 приведены результаты нейтронографического анализа состояния стали 738, облучённой разными флюенсами быстрых нейтронов при разных температурах.

Таблица 8 - Параметр решетки a , величины микродеформаций вдоль кристаллографических направлений $\Delta d/d$ и размер областей когерентного рассеяния L .

| Образец стали 738 | $\Phi=0$ | $\Phi=3$ сна (Т=370 °С) | $\Phi=76$ сна (Т=525 °С) |
|--|-------------|-------------------------|--------------------------|
| $a, \text{Å}$ | 3.58934(26) | 3.59017(20) | 3.58763(25) |
| $\Delta d/d * 10^{-4}$ (hkl) | | | |
| 111 | 9.15 | 12.81 | 9.84 |
| 200 | 27.45 | 38.43 | 29.52 |
| 220 | 13.72 | 19.21 | 14.76 |
| 311 | 22.46 | 31.44 | 24.15 |
| 222 | 9.15 | 12.81 | 9.84 |
| 400 | 27.45 | 38.43 | 29.52 |
| $\langle \Delta d/d * 10^{-4} \rangle$ | 18.2(6) | 25.5 (9) | 19.6(9) |
| $L(\text{ОКР}), \text{Å}$ | 637(8) | 514 (11) | 408(12) |

Анализ данных таблицы 8 показывает, что основные изменения в распределении микронапряжений в объеме материала и их величин происходят после облучения при 370 °С. Используя результаты работы [186] и считая, что величины модуля Юнга не меняются после облучения, нами были определены микронапряжения вдоль основных кристаллографических направлений в решетке после внутриреакторного воздействия (таблица 9).

Таблица 9 - Величины микронапряжений в облученных образцах.

| Образец стали 738 | $\Phi=0$ | $\Phi=3$ сна (Т=370 °С) | $\Phi=76$ сна (Т=525 °С) |
|----------------------------|----------|-------------------------|--------------------------|
| $\sigma, \text{ГПа}$ (hkl) | | | |
| 111 | 0.26 | 0.37 | 0.28 |
| 200 | 0.28 | 0.39 | 0.30 |
| 220 | 0.27 | 0.38 | 0.29 |

Максимальное напряжение наблюдается при 3 сна, что несколько неожиданно. В то же время, хорошо известно, что уровень радиационных повреждений зависит от нескольких параметров, таких как плотность потока бомбардирующих частиц, их энергии и температуры облучения. Предполагая, что энергия нейтронов одинакова и учитывая большую примерно в 25 раз плотность потока нейтронов при наборе флюенса в 76 сна, можно сделать вывод о наибольшем влиянии на конечное состояние материала температуры облучения.

Таким образом, в ходе изучения натуральных радиационных эффектов в аустенитной реакторной стали ЧС68 х.д. получены следующие результаты:

- Разработан метод получения сведений об анизотропных микронапряжениях в материалах из данных по рассеянию тепловых нейтронов.
- Выявлено наличие большой степени текстурованности исходных оболочек ТВЭЛов.
- Установлено падение уровня текстурованности при облучении быстрыми нейтронами при

достаточно высоких температурах из-за процессов перекристаллизации.

- Определена анизотропия микронапряжений и ее изменение в оболочках ТВЭЛов в процессе эксплуатации реактора.
- Выявлено определяющее влияние температуры облучения на структурное состояние оболочек ТВЭЛов.

4.8 Итоговые результаты НИР

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

1 Методом нейтронной и рентгеновской дифракции определены структурные параметры (периоды решетки, коэффициенты заполнения кристаллографических позиций ионами, координаты ионов в элементарной ячейке, парциальные тепловые факторы Дебая-Валлера) образцов марганец-литиевого фосфата, допированных ванадием $\text{LiMnP}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0.05; 0.10; 0.15$). Установлено, что во всех легированных образцах ионы ванадия локализуются исключительно в $(4c_2)$ - позициях, т.е. замещают только ионы фосфора. Установлено, что по мере увеличения концентрации ванадия резко возрастают тепловые смещения ионов лития, достигая при $x = 0.15$ величин близких к критической величине смещения, когда разрушается трансляционная симметрия кристалла. Иными словами, в этом легированном образце литиевая подрешетка при комнатной температуре как бы «плавится». Безусловно, этот эффект должен существенно сказаться на диффузионной подвижности ионов лития. Методом нейтронной дифракции показано, что во всех образцах реализуется четко выраженный дальний антиферромагнитный порядок с волновым вектором $\mathbf{k} = 2\pi/b (010)$ и температурой Нееля 34.5 К. Установлено, что легирование ионами ванадия практически не влияет на характер магнитного упорядочения в $\text{LiMnP}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_4$. Магнитными методами обнаружена термомагнитная необратимость намагниченности, которая, по-видимому, обусловлена существованием доменной структуры в исследуемом антиферромагнетике и ее трансформацией в однодоменную конфигурацию. Установлено, что выше температуры Нееля в исследуемых образцах существуют антиферро- и ферромагнитные спиновые корреляции. Анализ показывает, что их возникновение предопределено значительной структурной анизотропией, характерной для структуры оливина, и, как следствие, возникновением анизотропии обменных взаимодействий. Установлено, что облучение быстрыми нейтронами приводит к образованию двухфазного состояния: аморфного и кристаллического, близкого к исходному. Образование аморфной фазы является, по-видимому, следствием статистического перераспределения катионов с существенно

различающимися ионными радиусами по неэквивалентным кристаллографическим позициям при облучении. Наблюдаемые структурные изменения приводят к разрушению дальнего магнитного порядка в облученном образце.

2. Обнаружено, что структурное состояние кубических кристаллов $ZnS(Se):Co$ (несмотря на формальную не относимость ионов Co^{2+} к ян-теллеровским в данной модификации указанных соединений) является пространственно неоднородным. При этом средний размер структурной неоднородности при 300К, индуцированной в кристалле ионами кобальта, составляет около десяти нанометров, то есть существенно превышает величину постоянной решетки халькогенидов цинка. Основной особенностью обнаруженного в данной работе эффекта диффузного рассеяния является ход его температурной зависимости, а именно, то, что этот эффект уменьшается по мере охлаждения кристаллов. Структурное состояние кристалла $Zn_{0.99}Cd_{0.01}Se$ также является пространственно неоднородным, деформированные микрообласти имеют сферически симметричную форму, геометрические размеры которой сохраняются в интервале 78К -300К, средний размер структурной неоднородности составляет 5.5nm. Обнаруженные свойства отличаются от ранее полученных данных на легированных $3d$ -элементами – Ni^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} – соединениях цинк-селен. В свете представленной информации видится полезным приготовление образцов-монокристаллов с одновременным легированием в полупроводниковую матрицу $3d$ - ионов разного сорта для последующего исследования тонких особенностей их структурных и магнитных свойств. Эффекты, обусловленные поперечными и продольными локальными деформациями в системе кубических кристаллов $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_ySe_{1-y}$, свидетельствуют о двух сосуществующих типах нестабильности кристаллической решетки для данных кристаллов. Обусловленные ими локальные деформации существенно зависят от состава кристалла. При преобладании серы в составе соединений ведущую роль в формировании нанодеформаций играет неустойчивость решётки по отношению к тенденции образования политипов, на фоне которой эффекты нестабильности, обусловленные только внедрёнными $3d$ -ионами железа, выражены слабее. Полученная информация позволяет поставить вопрос относительно использования политипии как фактора, с помощью которого было бы возможным упорядочивать магнитоактивные ионы примеси в кристаллической структуре образцов рассматриваемого типа. Для выявления механизмов совместного влияния факторов политипии и эффектов самоорганизации в кристаллической решётке легированных магнитными ионами полупроводников II-VI на формирование тенденций к образованию сверхструктур необходимо проведение структурных исследований монокристаллов соединений II-VI, являющихся в высокой степени полиморфными материалами, с концентрацией магнитоактивной примеси, близкой к естественному пределу растворимости. В ряду $ZnTe$, $ZnSe$, ZnS реакция кристаллической решётки на возмущение со стороны внедрённого $3d$ - иона

ослабевает. Таким образом, для соединений II-VI с одним и тем же катионом, чем выше порядковый номер халькогена в периодической системе, тем ярче должны быть выражены эффекты самоорганизации кристаллической решётки при легировании магнитоактивной примесью. Впервые получены сильные аргументы в пользу того, что в системе $Zn_{1-x}Ni_xO$ эволюционирует сверхструктура атомных смещений с волновыми векторами $q_1 = (1/6, 1/6, 0)2\pi/a_c$ и $q_2 = (1/3, 1/3, 0) 2\pi/a_c$ ($a_c = 0,425nm$), которая корректно определяет симметрию локальных деформации в метастабильных кубических соединениях. Данные измерений магнитных свойств, полученные на поликристаллах $Zn_{1-x}Ni_xO$ указывают на то, что магнитный порядок данного соединения является неколлинеарным. Ферромагнитная компонента этой структуры ориентирована вдоль кристаллографического направления $[0\bar{1}1]$, а антиферромагнитная компонента вдоль $[111]$. С уменьшением содержания ионов никеля в системе температура магнитного перехода смещается в область низких температур. Для прояснения механизмов и тенденций изменения в магнитном порядке от антиферромагнетизма чистого оксида никеля NiO при замещении цинком необходимо проведение подробных исследований кристаллической и магнитной структур на монокристаллах рассматриваемой системы.

- 3 Методом спиннингования расплава получены БЗС $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ и $Er_{12}Fe_{82}B_6$. С помощью измерений намагниченности и дифракции нейтронов изучены структурное и магнитное состояния этих сплавов до и после облучения быстрыми нейтронами. До облучения БЗС $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ и $Er_{12}Fe_{82}B_6$ имели, главным образом, кристаллическую фазу со структурой типа $Nd_2Fe_{14}B$ (пространственная группа группа $P4_2/mnm$). Определенные нами значения структурных и магнитных параметров для этих БЗС близки к приведенным в литературе для сплавов, полученных традиционным методом. Из расчета зависимостей дифференциального сечения рассеяния нейтронов от переданного импульса в приближении модели случайного распределения вещества однородной плотности получено, что частицы БЗС $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ имеют два характерных размера: малые частицы с размером $l_1=40 \cdot 10^{-1}$ нм и большие частицы с размером $l_2=100 \cdot 10^{-1}$ нм. В БЗС $Er_{12}Fe_{82}B_6$ также имеются большие частицы $l=110 \cdot 10^{-1}$ нм, и, по-видимому, есть частицы с полидисперсным распределением по размерам. Облучение БЗС $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ и $Er_{12}Fe_{82}B_6$ быстрыми нейтронами флюенсом $1.2 \cdot 10^{20}$ н/см⁻² сопровождается переходом от кристаллического состояния к полностью аморфному состоянию. При 5 К величины намагниченности аморфных БЗС $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ и $Er_{12}Fe_{82}B_6$, измеренные в поле 2 Тл, близки к соответствующим значениям намагниченности образцов в кристаллическом состоянии, но коэрцитивная сила уменьшается, почти, на два порядка. Путем Фурье-преобразования из экспериментальных данных восстановлена функция магнитного распределения, характеризующая пространственное распределение магнитоактивных атомов и

взаимной ориентации их магнитных моментов в аморфном $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Локальная магнитная структура аморфного интерметаллида в общих чертах подобна ферромагнитной структуре кристаллического $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Аморфизация БЗС приводит к сильному понижению температуры Кюри и коэрцитивной силы: величина T_C в аморфном $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}$ ниже, чем в кристаллическом образце на 100 К. Еще более значительное (на 200 К) падение T_C наблюдается в $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$. Эффект уменьшения величины T_C при аморфизации можно объяснить наличием в облученных сплавах антиферромагнитных Fe-Fe взаимодействий. Уменьшение почти до нуля магнитной анизотропии в аморфном состоянии сплава позволяет достигнуть высокой степени текстуры нанозерен сплава.

- 4 Проведенное нейтронографическое исследование соединений $\text{Tb}_x\text{Er}_{1-x}\text{Ni}_5$ позволяет сделать следующие выводы о магнитной структуре этих соединений и особенностях фазовых переходов в составах, близких к мультикритической точке. Соединение TbNi_5 имеет модулированную структуру, с взаимнопараллельными направлениями ферромагнитной и модулированной компонент магнитного момента Tb иона. Магнитное состояние соединения TbNi_5 очень чувствительно к внешнему магнитному полю: модулированная магнитная структура трансформируется в ферромагнитную структуру уже в поле 0.4 Тл. Из-за высокой чувствительности к внешнему полю применение магнитных методов для изучения магнитных свойств TbNi_5 неэффективно. Поляризация нейтронного пучка, прошедшего через монокристалл TbNi_5 при 8-10 К, сильно изменяется, что указывает на перестройку магнитного состояния кристалла при переходе несоизмеримая структура – «lock-in» магнитная структура. Магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Tb}_x\text{Er}_{1-x}\text{Ni}_5$, построенная на основании нейтронографических данных содержит трикритическую точку, а не тетракритическую, как предполагалось на основании магнитных измерений. Если температура Кюри подсистемы с анизотропией типа «легкая плоскость» выше T_C подсистемы с анизотропией «легкая ось», то происходят два фазовых перехода. Если имеет место обратное соотношение между этими температурами, то происходит только высокотемпературный фазовый переход. Свойство соединения TbNi_5 переходить в ферромагнитное состояние под действием небольшого внешнего поля и сохранение ферромагнитного состояния при выключении поля позволяет думать, что это свойство может быть использовано в системах магнитной записи.
- 5 Проведено детальное исследование магнитных свойств бинарного интерметаллида Tb_5Pd_2 помощью комплексных DC магнитных измерений на поликристаллическом образце в широком интервале полей и температур. Анализ данных высокотемпературной DC-восприимчивости показал, что корреляции ближнего магнитного порядка в магнитной подсистеме Tb_5Pd_2 существуют вплоть до комнатной температуры. Показано, что магнитное состояние соединения Tb_5Pd_2 является сложным неравновесным состоянием стекольного типа с фрустрацией ФМ и

АФМ обменных взаимодействий. Нейтронографический эксперимент подтвердил результаты магнитных измерений и однозначно указал на отсутствие дальнего магнитного порядка в соединениях R_3Pd_2 . Кроме того, в эксперименте было подтверждено существование кластеров с ближним антиферромагнитным порядком во всём интервале температур $T < T_c$.

- 6 Показано, что облучение быстрыми нейтронами является эффективным методом создания немагнитных центров рассеяния электронов в широкой области их концентраций без существенных изменений зонной структуры; в соединениях $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ ($x = 0.2$), $CaFe_{2-x}Co_xAs_2$ ($x = 0.2$), $FeSe$, $Lu_2Fe_3Si_5$, $LaPt_4Ge_{12}$ и $Sc_5Ir_4Si_{10}$ облучение приводит к полному подавлению сверхпроводимости; скорость уменьшения T_c значительно (в ~ 5 раз) меньше, чем это следует из модели Абрикосова-Горькова; в Mo_3Al_2C наблюдается значительное уменьшения T_c , что свидетельствует о необычном (не электрон-фононном) механизме спаривания в этом соединении.
- 7 Разработан метод получения сведений об анизотропных микронапряжениях в аустенитной стали ЧС68 х.д из данных по рассеянию тепловых нейтронов. Выявлено наличие большой степени текстурованности исходных оболочек ТВЭЛов. Установлено падение уровня текстурованности при облучении быстрыми нейтронами при достаточно высоких температурах из-за процессов перекристаллизации. Определена анизотропия микронапряжений и ее изменение в оболочках ТВЭЛов в процессе эксплуатации реактора. Выявлено определяющее влияние температуры облучения на структурное состояние оболочек ТВЭЛов. Получены новые научные данные о радиационных эффектах в ферритных и мартенситных (в том числе дисперсно-упрочненных оксидами) сталях: о кристаллической структуре, фазовом составе и внутренних микронапряжениях в исходном (необлучённом) и облучённом разными флюенсами быстрых нейтронов чистого ($\rho_{300\text{ К}} / \rho_{4.2\text{ К}} \sim 300$) и легированного бором и углеродом никеля; приготовленного вакуумной плавкой модельного сплава состава $Fe_{62}Ni_{35}Ti_3$; аустенитной стали ЧС68 х.д. производства ОАО «Машиностроительный завод»; аустенитной стали ЧС68 х.д. производства ОАО «Первоуральский новотрубный завод».

Целью изучения на УСУ ИВВ-2М перечисленных материалов является углубление фундаментальных научных знаний о природе их свойств и физических механизмах, определяющих эти свойства. Интерес к выбранным объектам исследования определяется также потенциальными возможностями их практического применения.

Полученные данные об увеличении подвижности литиевой подрешетки металлфосфатов лития при изовалентном замещении фосфора ванадием полезны при разработке новых химических источников тока и должны быть дополнены в дальнейшем соответствующими электрохимическими исследованиями.

Исследования разбавленных магнитных полупроводников ведутся в рамках поиска подходящих материалов для спинтроники и оптоэлектроники. Полученные в проекте результаты о взаимодействии разных типов легирующих ионов с исходной полупроводниковой матрицей следует учитывать при разработке процессов легирования полупроводников и других типов.

Изучение свойств впервые полученного полностью аморфного состояния практически важных магнетиков типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, которого удалось достичь радиационными методами, является важным шагом на пути создания перспективных нанокмозитов на основе этих соединений и должно быть продолжено изучением механизмов и процессов частичной рекристаллизации полученных материалов.

Исследования соединений системы $\text{Tb}_x\text{Er}_{1-x}\text{Ni}_5$ ориентированы на поиск магнитных фазовых переходов с потенциалом их использования в устройствах магнитной записи. Нам удалось подтвердить, что в составе TbNi_5 ферромагнитное состояние, индуцированное внешним полем, сохраняется и после выключения поля. Хотя такой эффект «магнитной памяти» существует только при весьма низких температурах, он ориентирует на более широкие исследования переходов типа несоизмеримая структура – ферромагнитное состояние в различных соединениях.

Редкоземельные интерметаллиды типа R_5Pd_2 , для двух из которых (Ho_5Pd_2 и Tb_5Pd_2) нами впервые был доказан стекольный характер их низкотемпературной магнитной структуры, представляют значительный интерес для развития магнито-криогенной техники. Имеет смысл проведение дальнейших исследований с другими редкими землями, а также с составами типа $\text{RR}'\text{Pd}_2$.

Полученные нами результаты доказывают информативность использования метода радиационного разупорядочения для исследования сверхпроводящих систем и важны для развития теории сверхпроводимости.

Изучение процессов, протекающих в реакторных сталях под воздействием облучения быстрыми нейтронами, имеет важнейшее значение для развития ядерной и термоядерной техники. Наши результаты могут быть использованы для прогнозирования радиационного повреждения существующих конструкционных материалов и создания новых перспективных материалов, а также для отработки машинного моделирования радиационного повреждения конструкционных реакторных материалов.

5 Сведения о закупке оборудования

За счёт средств Госконтракта приобретены в 2012 году:

Вакуумное оборудование:

- Компактные откачные станции HiCubeEco 80 DN 63 ISO-KF, 220 v, 50 Hz производства фирмы «Pfeiffer vacuum» (Германия) - 2 комплекта общей стоимостью 494 000 рублей, включая НДС;
- Вакуумный датчик давления от 10^3 до $\sim 10^7$ мбар типа PKR 251 DN 25 ISO-KF, совместимый со станциями, с сенсорным 3-х метровым кабелем и тройником производства фирмы «Pfeiffer vacuum» (Германия) – 1 комплект стоимостью 58 200 рублей, включая НДС.

Оборудование приобретено для вакуумирования нейтронографических криостатов и высокотемпературных камер при изучении температурных зависимостей параметров кристаллической и магнитной структур, фазового состава и микронапряжений в исследуемых материалах.

Электромеханическое оборудование:

Шаговые двигатели FL 8S TH 80-42-08B производства НПФ «Электропривод» (Россия) - 3 штуки стоимостью 31170 рублей.

Оборудование приобретено для частичной модернизации нейтронных дифрактометров.

Затраты на приобретение оборудования составили 8.11 % от объема финансирования в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненная 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)» полностью удовлетворяет требованиям технического задания к выполняемым работам:

- НИР выполнена с использованием уникальной исследовательской установки (стенда) - «Исследовательский водо-водяной атомный реактор ИВВ-2М, рег. № 01-34 (Нейтронный материаловедческий комплекс Института физики металлов УрО РАН)», ИВВ-2М (НМК ИФМ)».
- Исследования с использованием УСУ обеспечили получение новых знаний и результатов в области новых перспективных магнитных, сверхпроводящих, полупроводниковых и функциональных материалов, нанотехнологий с использованием методов активного физического радиационного воздействия быстрыми нейтронами и гамма-квантами реактора ИВВ-2М.
- Полученные результаты и разработанные методы ориентированы на широкое применение.
- Результаты выполнения НИР обеспечивают: получение новых данных о фундаментальных физических свойствах новых перспективных магнитных, сверхпроводящих, полупроводниковых и функциональных материалов, о нанотехнологиях с использованием методов активного физического радиационного воздействия быстрыми нейтронами и гамма-квантами реактора ИВВ-2М; получение сведений о влиянии реакторного облучения на структуру и свойства материалов (в том числе конструкционных, для атомной энергетики) с последующей разработкой рекомендаций по созданию новых радиационно-стойких материалов и радиационной модификации свойств сплавов и соединений.
- Осуществлено научно-методическое и приборное обеспечение научно-исследовательских работ, проводимых организациями Российской Федерации.
- Созданы условия для достижения высоких значений загрузки УСУ.

Выполненная НИР полностью удовлетворяет требованиям технического задания к разрабатываемой документации:

- В ходе работы разработаны, согласованы и утверждены установленным порядком следующие документы: Промежуточные и Заключительный отчеты о НИР, оформленные в соответствии с

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

- Отчетные научно-технические документы, разрабатываемые в соответствии с пунктом 5.2.1.2 технического задания, включены в Отчет о НИР в качестве приложений или представлены в составе отчетной документации в качестве отдельных документов.
- Перечень отчетной документации, подлежащей оформлению и сдаче Исполнителем Заказчику на этапах выполнения работ, определен требованиями технического задания и актами Заказчика.
- Отчетная документация представлена Заказчику или уполномоченной им организации на бумажном носителе в двух экземплярах и в электронном виде на оптическом носителе в одном экземпляре.

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

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

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

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

2 Требования по стандартизации, унификации, совместимости и взаимозаменяемости:

Используемое в процессе выполнения НИР специализированное оборудование является метрологически аттестованным.

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

В части обеспечения безопасности (токсикологической, радиационной, электро-, пожаро-, взрыво- и др.) для жизни и здоровья людей, сохранности окружающей среды выполнение НИР проведено с учетом требований, предусмотренных нормативными и законодательными актами

Российской Федерации как в отношении исследуемого/разрабатываемого объекта, так и в отношении проведения работ.

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

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

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

- 1 На этапе 1 выполнения НИР проведены патентные исследования в соответствии ГОСТ Р 15.011-96.
- 2 В связи с тем, что в ходе выполнения НИР патентноспособных результатов получено не было, на остальных этапах НИР при разработке результатов интеллектуальной деятельности (далее – РИД), способных к правовой охране (в соответствии со ст. 1225 ГК РФ), дополнительные патентные исследования в соответствии с ГОСТ Р 15.011-96 не проводились.
- 3 Охранных и иных документов, которые могут препятствовать применению результатов работ в Российской Федерации (и в других странах – по требованию заказчика), не имеется.
- 4 РИД, полученные в ходе выполнения НИР, не подлежат регистрации и охране в соответствии с действующим законодательством Российской Федерации в связи с тем, что представляют собой новые знания, приоритет которых защищается авторским правом на публикации научных статей.

Краткие выводы

В соответствии с Техническим заданием и Календарным планом на четвертом этапе работ «Проведение исследований облучённых образцов. Модернизация УСУ» в соответствии с Техническим заданием и Календарным планом было запланировано провести:

- 1 Проведение дополнительных исследований с использованием УСУ. Анализ и обработка полученных результатов.

- 2 Подготовка итоговых публикаций по результатам исследований.
- 3 Обобщение, оценка результатов выполненной НИР и возможности их применения.

Краткие результаты комплексного изучения наномодифицированных магнетиков, сверхпроводников, полупроводников и перспективных конструкционных и функциональных материалов в исходном и облученном быстрыми нейтронами состояниях на 4 этапе:

- Впервые получены аргументы в пользу того, что в системе $Zn_{1-x}Ni_xO$ эволюционирует сверхструктура атомных смещений с волновыми векторами $q_1 = (1/6, 1/6, 0)2\pi/a_c$ и $q_2 = (1/3, 1/3, 0)2\pi/a_c$ ($a_c = 0,425nm$), которая корректно определяет симметрию локальных деформации в метастабильных кубических соединениях. Данные измерений магнитных свойств, полученные на поликристаллах $Zn_{1-x}Ni_xO$, указывают на то, что магнитный порядок данного соединения является неколлинеарным. При этом ферромагнитная компонента этой структуры ориентирована вдоль кристаллографического направления $[0\bar{1}1]$, а антиферромагнитная компонента вдоль $[111]$. С уменьшением содержания ионов никеля в системе температура магнитного перехода смещается в область низких температур. Для прояснения механизмов и тенденций изменения в магнитном порядке от антиферромагнетизма чистого оксида никеля NiO при замещении цинком необходимо проведение подробных исследований кристаллической и магнитной структур на монокристаллах рассматриваемой системы.
- В интервале температур 300 - 600 К проведены изохронные отжиги радиационно-аморфизованных сплавов $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ и $Er_{12}Fe_{82}B_6$. Установлено, что отжиги сплава $Er_{12}Fe_{82}B_6$ сопровождаются почти полным восстановлением кристаллического и магнитного состояния. В случае сплава $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ значительная доля (до 20%) аморфной фазы сохраняется и после отжига при 600 К.
- Показано, что магнитная фазовая диаграмма системы $Tb_xEr_{1-x}Ni_5$, построенная на основании нейтронографических данных, содержит трикритическую точку, а не тетракритическую, как предполагалось ранее на основании магнитных измерений. Если температура Кюри подсистемы с анизотропией типа «легкая плоскость» выше T_C подсистемы с анизотропией «легкая ось», то происходят два фазовых перехода. Если имеет место обратное соотношение между этими температурами, то происходит только высокотемпературный фазовый переход.
- Показано, что нейтронографический эксперимент подтвердил результаты магнитных измерений и однозначно указал на отсутствие дальнего магнитного порядка в соединениях R_5Pd_2 . Кроме того, в эксперименте было подтверждено существование кластеров с ближним антиферромагнитным порядком во всём интервале температур $T < T_C$.

- Получены новые научные данные о радиационных эффектах в ферритных и мартенситных (в том числе дисперсно-упрочненных оксидами) сталях: о кристаллической структуре, фазовом составе и внутренних микронапряжениях в исходном (необлучённом) и облучённом разными флюенсами быстрых нейтронов образцах чистого ($\rho_{300\text{ К}} / \rho_{4.2\text{ К}} \sim 300$) и легированного бором и углеродом никеля с целью получения информации о процессах накопления радиационных дефектов во всем классе этих материалов.

Список использованных источников

- 1 К. Н. J. Bushow. New developments in hard magnetic materials// Rep. Prog. Phys. 1991, v. 54, p.1123-1213.
- 2 С.А. Никитин, И.С. Терешина. Влияние атомов внедрения на эффективные обменные поля в ферромагнитных соединениях редких земель и 3d переходных металлов R_2Fe_{17} и $R_2Fe_{17}Ti$ // ФТТ, 2003, т. 45, с.1850.
- 3 P.C.M. Gubbens, A.A. Moolenaar, G.J. Boender et all. ^{166}Er and ^{57}Fe Mossbauer effect in $Er_2Fe_{17}N_x$ // JMMM, 1991, v. 97, p. 69.
- 4 Э.З. Валиев, В.И. Воронин. Кристаллическая структура, намагниченность подрешеток и спин-переориентационный переход в соединении $Er_2Fe_{17}N_{2.18}$ // ФТТ, 2010, т. 52, с. 870.
- 5 Э.З. Валиев, В.И. Воронин. Спин-переориентационный фазовый переход в соединении $Er_2Fe_{17}N_{2.18}$ // ФТТ, (в печати).
- 6 M. Yamaguchi, E. Akiba. Ternary hydrides. Materials Science and Technology// eds. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, VCH: Weinheim, 1994, v. 3b, p. 333-398.
- 7 Р.А. Андриевский. Гидриды металлов - компактные источники водорода// Атомная техника за рубежом, 1976, №12, с. 24-27.
- 8 Пат. 57-140848 (Япония). Сплав-накопитель водорода. / Коге Гидзюцу Инте; авт. Ясуаки О, Хироси С., Тадаеси Т. и др. - Заявл. 26.02.1981, №56-27704, опубл. 31.08.82.
- 9 Водород в металлах. Основные свойства. (Ред. Г.Алефельд, И.Фелькль.) М: Мир, 1981, т. 1, 475с.
- 10 A.V. Andreev, A.V. Deryagin, A.A. Yezov, N.V. Mushnikov. Crystal structure of $ErFe_2H_x$ compound// Phys. Met. Metallogr., 1984, v. 58, p.1179-1182.
- 11 D. Fruchart, Y. Berthier, T. de Saxce, P. Vuillet. Effects of rhombohedra distortion on the magnetic properties of $ReFe_2$ hydrides ($Re = Er, Tb$)// J. Less-Common Met., 1987, v. 130, p. 89.
- 12 E.A. Sherstobitova, A.F. Gubkin, P.B. Terent'ev, A.A. Sherstobitov, A.N. Pirogov, N.V. Mushnikov. Structural and magnetic properties of $ErFe_2D_{3.1}$ // Journal of Alloys and Compounds, 2012, v. 538, p. 79-95.
- 13 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.

- 14 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.
- 15 M.A.G. Aranda, S. Bruque, J. Ramos-Barrado, J.P. Attfield. Relation between structure and ionic conductivity in the lithium derivatives, $\text{LiMnXO}_4(\text{OH})$ ($X=\text{P, As}$)// *Solid State Ionics*, 1993, v. 63, p. 407.
- 16 <http://www.google.ru/LiMnPO4/>
- 17 Информационный бюллетень ФНМ «Нанометр», № 5 (57), май 2011.
- 18 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, p. A190.
- 19 Д.Г. Келлерман. Магнитные свойства сложных оксидов LiMeO_2 с различными типами катионного упорядочения (обзор)// *Успехи химии*, 2001, т. 70(9), с. 874.
- 20 G. Blasse. *Philips Res. Repts. Suppl.*, 1964, v. 3, p. 121.
- 21 T. Ohzuku, A. Ueda. Why transition metal (di) oxides are the most attractive materials for batteries// *Solid State Ionics*, 1994, v. 69, p. 201.
- 22 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, с. 130.
- 23 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, с. 942.
- 24 Ю.Г. Чукалкин, А.Е. Теплых, А.Н.Пирогов, Д.Г. Келлерман. Магнетизм манганита LiMn_2O_4 в структурно упорядоченном и разупорядоченном состояниях// *ФТТ*, 2010. т. 52, с. 2382.
- 25 H. Fang, Z. Pan, L. Li, Y. Yang et.al. The possibility of manganese disorder in LiMnPO_4 and its effect on the electrochemical activity// *Electrochemistry Communications*, 2008, v. 10, p. 1071.
- 26 D. Arcon, A. Zorko, P. Cevc, R. Dominko, Z. Jaglicic. A comparative study of magnetic properties of LiFePO_4 and LiMnPO_4 // *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2004, v. 16, 5548.
- 27 D. Arcon, A. Zorko, P. Cevc, R. Dominko, M. Bele, J. Jamnik, Z. Jaglicic and I. Golosovsky. Weak ferromagnetism of LiMnPO_4 // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, v. 65, p. 1773.
- 28 J. Li, W. Tian, Y. Chen, J.L. Zarestky, J.W. Lynn, D. Vaknin. Antiferromagnetism in the magnetoelectric effect single crystal LiMnPO_4 // *Phys. Rev. B*, 2009, v. 79, 144410.

- 29 <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>
- 30 Ю.Г. Чукалкин, В.Р. Штирц. Эффекты ковалентности в дефектном $Y_3Fe_5O_{12}$ // ФТТ, 1990, т. 32, с. 3306.
- 31 Ю.А. Изюмов, Р.П. Озеров. Магнитная нейтронография. М. Наука, 1966. 532 с.
- 32 Дж. С্মарт. Эффективное поле в теории магнетизма. М. Мир, 1968, 271 с.
- 33 M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, K. Matoya. J. Phys. Soc. Jpn., 1994, v. 63, p.1486.
- 34 D.G. Kellerman, Yu.G. Chukalkin, N.A. Mukhina, V.S. Gorshkov, A.S. Semenova, A.E. Teplykh. Some aspects of antiferromagnetic ordering in $LiMnP_{0.85}V_{0.15}O_4$: Neutron diffraction and DC-magnetization studies// JMMM, 2012, v. 324, p. 3181.
- 35 D. Dai, M.-H. Whangbo, H.-J. Koo, X. Rocquefelte, S. Jolic, A. Villesuzanne. Analysis of the Spin Exchange Interactions and the Ordered Magnetic Structures of Lithium Transition Metal Phosphates $LiMPO_4$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) with the Olivine Structure// Inorganic Chemistry. 2005, v. 44, p. 2407.
- 36 Yu.G. Chukalkin, V.R. Shtirts, B.N. Goshchitskii. Structural and Magnetic Transformation in $Y_3Fe_5O_{12}$ under Neutron Irradiation// Phys. status solidi (a). 1991, v. 125, p. 301.
- 37 Б.Н. Гощицкий, А.Н. Мень, И.А.Синицкий, Ю.Г. Чукалкин. Структура и магнитные свойства окисных магнетиков, облученных быстрыми нейтронами// М. Наука, 1986. 176 с.
- 38 А.И. Алиев, В.И. Дрынкин, Д.И. Лейпунская, В.А. Касаткин. Ядернофизические константы для нейтронного активационного анализа// Справочник. М. Атомиздат, 1969. 326 с.
- 39 М.М. Брезгунов, А.Е. Петров. О связи намагниченностей подрешеток в гадолиниевом феррогранате// ФТТ, 1984, т. 26, с. 1231.
- 40 Ю.Г. Чукалкин. Влияние легирования гадолиния на магнитные свойства радиационно-аморфизируемых оксидов системы $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ // ФММ, 2012, т. 113, с. 372.
- 41 Yu.G. Chukalkin, B.N. Goshchitskii. Radiation Amorphization of ortoferrite $YFeO_3$ // Phys. Stat. Sol. (a), 2003, v. 200, p. R19.
- 42 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.
- 43 A.Gallian, V.V.Fedorov, J.Kernal, J.Allman, S.B.Mirov, E.M.Dianov, A.O.Zabehaylov, I.P.Kazakov. Spectroscopic studies of molecular-beam epitaxially grown Cr^{2+} -doped ZnSe thin films// Appl.Phys.Lett., 2005, v. 86, 091105 (3 pages).
- 44 Р.Б.Моргунов, А.И.Дмитриев. Спиновая динамика в наноструктурах магнитных

- полупроводников (обзор)// ФТТ, 2009, т. 51, с. 1873-1889.
- 45 М.П.Шаскольская. Кристаллография: учеб.пособие для вузов// М.: «Высшая школа» 1984. 376 с.
 - 46 С.С.Горелик, М.Я.Дашевский. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: учебник для вузов// М.: МИСИС, 2003. 480 с.
 - 47 Chin-Yu Yeh, Z.W.Lu, S.Froyen, and Alex Zunger. Zinc-blende – wurtzite polytypism in semiconductors. // Phys.Rev.B, 1992, v.46, p.10086-10097.
 - 48 Ю.А. Изюмов, В.И.Анисимов. Электронная структура соединений с сильными корреляциями// М.- Ижевск, 2008. 376 с.
 - 49 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 = Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺) at high pressure and high temperature// High Pressure Research, 2008, v. 28, p. 515-519.
 - 50 G.H. McCabe and Y.Shapira, V.Bindilatti and N.F.Oliveira, A.Twardowski and W.Mac, E.J.McNiff, M.Demianiuk. Distribution of Jahn-Teller distortions of Cr²⁺ in ZnTe from magnetization steps// Solid State Communications, 1995, v. 95, p. 841-844.
 - 51 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.
 - 52 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).
 - 53 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.
 - 54 K.R.Kittilstved and D.R.Gamelin. Activation of high-T_c ferromagnetism in Mn²⁺-doped ZnO using amines// J. Am. Chem. Soc., 2005, v. 127, p. 5292-5293.
 - 55 S.W.Jung, S.-J.An, G.-C.Yi, C.U.Jung, S.-I.Lee and S.Cho. Ferromagnetic properties of Zn_{1-x}Mn_xO epitaxial thin films// Appl.Phys.Lett., 2002, v. 80, p. 4561-4563.
 - 56 Полумагнитные полупроводники//Сб.: пер.с англ. / под ред. Я.Фурдыны, Я.Косуца. М., Мир, 1992. 496 с.
 - 57 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.

- 58 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.
- 59 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.
- 60 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.
- 61 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.
- 62 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.
- 63 В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, В.Д.Пархоменко, Т.П.Суркова. Динамические деформации кристаллической решётки сфалерита в соединении $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x = 0.01$). // ФТТ, 2011, т.53, вып.11. С.2093-2096.
- 64 С.Ф.Дубинин, В.И.Максимов, В.Д.Пархоменко, В.И.Соколов, А.Н.Баранов, П.С.Соколов, Ю.А.Дорофеев. Тонкая структура и магнетизм кубического оксидного соединения $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$. // ФТТ, 2011, т.53, вып.7. С.1292-1297.
- 65 Goshchitskii B., Menshikov A. Ural neutron materials science center // Neutron news. 1996. V.7. No.4. P.12-15.
- 66 T.P.Surkova, S.F.Dubinina, V.I.Maximov, S.A.Lopez-Rivera. Neutron diffraction research of local nanodistortions of crystal lattice in diluted magnetic semiconductors $Zn_{1-x}Co_xS$ and $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x = 0.01$).// Phys. Status Solidi, 2012, Vol. C 9, No. 8–9, P. 1830–1832.
- 67 И. Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений// Изд.-во “Химия”, Ленинградское отделение, 1976. 352 с.
- 68 В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, Т.П.Суркова, В.Д.Пархоменко. Неоднородные деформации решётки в кристалле $Zn_{1-x}Cd_xSe$ ($x = 0.01$). // ФТТ, 2012, т.54, вып.6. С.1053-1056.
- 69 В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, Т.П.Суркова, В.Д.Пархоменко. Структурные неоднородности в кубическом кристалле ZnS , легированном ионами Fe^{2+} . // ФТТ, 2012, т.54, вып.6. С.1062-1065.
- 70 В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, Т.П.Суркова, В.Д.Пархоменко. Структурные особенности в системе кубических кристаллов $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_{1-x}Se_x$ ($x=0; 0.2$).// ФТТ, 2012, т.54, вып. 9.

C.1639-1642.

- 71 В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, Т.П.Суркова, В.Д.Пархоменко. Локальные деформации решётки в системе кубических кристаллов $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_xSe_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) // Кристаллография, (в печати).
- 72 В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, Т.П.Суркова, В.Д.Пархоменко. Нейтронографическое исследование тенденций формирования локально-деформированных состояний кристаллической решётки в разбавленных магнитных полупроводниках $ZnS_xSe_{1-x}: Fe$ ($0 \leq x \leq 1$). //Сборник трудов II Междисциплинарной молодёжной научной конференции «Информационная школа молодого учёного» (27-31 августа 2012 г., г. Екатеринбург), 2012 г.
- 73 В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, В.И.Соколов, В.Д.Пархоменко. Структурные деформации кубической решётки кристалла $Zn_{1-x}Fe_xSe$, ($x=0.001$) // ФТТ, 2012, т.54, вып.7. С.1260-1263.
- 74 В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, А.Н.Баранов, В.И.Соколов, П.С.Соколов, В.Д.Пархоменко. Структурное состояние метастабильных кубических соединений $Ni_xZn_{1-x}O$ ($0.01 \leq x \leq 0.4$). // ФММ, (В печати).
- 75 В. С. Larson, Wei Ku, J. Z. Tischler, Chi-Cheng Lee, O. D. Restrepo, A. G. Eguiluz, P. Zschack, and K. D. Finkelstein. Nonresonant Inelastic X-Ray Scattering and Energy-Resolved Wannier Function Investigation of $d-d$ Excitations in NiO and CoO. // Phys. Rev. Lett., 2007, v. 99, 026401 (4 pages)
- 76 В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, В.Д.Пархоменко. Нейтронографические исследования нанонеоднородностей кристаллической структуры сфалерита, индуцированных магнитоактивными $3d$ - ионами в твёрдых растворах $A^{II}B^{VI}$. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2012, №12 (в печати).
- 77 A.Twardowski, M. Von Ortenberg, and M.Demianiuk. Magnetization of ZnFeSe semimagnetic semiconductors. // J.Crystal Growth, 1985, v.72, p.401-404.
- 78 H.J.M.Swagten, A.Twardowski, and W.J.M. de Jonge. Magnetic properties of the diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Fe_xSe$. // Phys.Rev.B, 1989, v.39, p.2568-2577.
- 79 L.L.Kulyuk, R.Laiho, A.V.Lashkul, E.Lahderanta, D.D.Nedeoglo, N.D.Nedeoglo, I.V.Radevici, A.V.Siminell, V.P.Sirkeli, K.D.Sushkevich. Magnetic and luminescent properties of iron-doped ZnSe crystals. // Physica B, 2010, v.405, p.4330-4334.
- 80 A.Lewicki, A.I.Shindler, J.K.Furdyna, and W.Giriat. Magnetic susceptibility of $Zn_{1-x}Co_xS$ and $Zn_{1-x}Co_xSe$ alloys. // Phys.Rev.B, 1989, v. 40, p.2379-2382.
- 81 A.Gupta. Novel room temperature ferromagnetic semiconductors// Doctoral Dissertation. Royal Institute of Technology. Dept of Materials Science and Engineering. Division of Engineering Materials Physics. Stockholm, June 2004.

- 82 Chee-Leung Mak, R. Sooryakumar, and M.M. Steiner. Optical transitions in $Zn_{1-x}Co_xSe$ and $Zn_{1-x}Fe_xSe$: strong concentration-dependent effective p-d exchange. // *Phys. Rev. B*, v.48, p.11743-11751.
- 83 Chong Bi, L. Pan, M. Xu, L. Qin, J. Yin. Synthesis and magnetic properties of Co-doped wurtzite nanocrystals. // *Proceedings of 9th IEEE Conference on Nanotechnology*, 2009. P.874-877.
- 84 H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando. Room-temperature ferromagnetism in a II-VI diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Cr_xTe$. // *Phys. Rev. Lett.*, 2003, v.90, pp.207202.
- 85 E. Burzo. Permanent magnets based on R-Fe-B and R-Fe-C alloys// *Rep. Prog. Phys.*, 1998, v. 61, p. 1099.
- 86 R. H. J. Buschow. New developments in hard magnetic materials// *Rep. Prog. Phys.*, 1991, v. 54, p. 1123.
- 87 S. D. Bader. Colloquium: Opportunities in nanomagnetism// *Rev. Mod. Phys.*, 2006, v. 78, p. 1.
- 88 S.V. Andreev, N.V. Kudrevatykh, V.I. Pushkarsky, P.E. Markin, N.K. Zaikov, E.N. Tarasov. Magnetic hysteresis properties of melt-spun Nd-Fe-B alloys prepared by centrifugal method // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1998, v. 187, p. 83.
- 89 G.P. Meisner, and V. Panchanathan. Study of desorbed hydrogen-decrepitated anisotropic $Nd_2Fe_{14}B$ powder using x-ray diffraction // *J. Appl. Phys.*, 1994, v. 76, p. 6259.
- 90 В. С. Гавико, А. Г. Попов, А. С. Ермоленко, Н. Н. Щеголева, В. В. Столяров и Д. В. Гундеров. Распад интерметаллида $Nd_2Fe_{14}B$ в результате интенсивной пластической деформации сдвига под давлением// *ФММ*, 2001, т. 92(2), с. 58.
- 91 А. Г. Попов, В. С. Гавико, Н. Н. Щеголева, Л. А. Шредер, В. В. Столяров, Д. В. Гундеров, Х. Ю. Жан, В. Ли и Л. Л. Ли. Интенсивная пластическая деформация быстрозакаленного сплава $Nd_9Fe_{85}B_6$ // *ФММ*, (2007), т. 104(3), с. 251.
- 92 A. Nino, T. Nagase, and Y. Umakoshi. Electron irradiation induced crystallization and amorphization in $Fe_{77}Nd_{4.5}B_{18.5}$ metallic glass// *Mater. Sci. Engin.*, 2007, v. A 449-451, p. 1115.
- 93 J. Aldermana, P.K. Joba, R.C. Martinb, C.M. Simmonsb, G.D. Owen. Measurement of radiation-induced demagnetization of Nd-Fe-B permanent magnets// *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res.*, 2002, v. A 481, p. 9.
- 94 C. L. Bowman, E. E. Shin, O. R. Mireles, R. F. Radel, A. L. Qualls. Radiation specifications for fission power conversion component materials// *Report of NASA, TM-2011-216996*, June 2011, NETS -2011-3505, 18 p.

- 95 Y. Asano, and T. Bizen. Estimation for demagnetization of ID permanent magnets due to installation of OTR, Proc. of IPAC2011, San Sebastián, Spain, p. 3281.
- 96 N. Simos, P.K. Job, T. Tanabe, S. Ozaki, J O Conor and A. Aronson, N. Mokhov. Damage of NdFeB permanent magnets under neutron irradiations at the Brookhaven linear isotope producer. Report of Brookhaven National Laboratory (2012), 14 Feb., 19 p.
- 97 J. C. Rodriguez// Phys. B., 1993, v. 192, p. 55.
- 98 J. F. Herbst, J. J. Croat, and W. B. Yelon. Structural and magnetic properties of Nd₂Fe₁₄B// J. Appl. Phys., 1985, v. 57, p. 4086.
- 99 N. Kudrevatykh, S. Andreev, M. Bartashevich, A. Bogatkin, R. Gholamipour, A. Beitollahi, V. K. Marghusian, S. Bogdanov, P. Markin, O. Mikushina, O. Milyaev, A. Kozlov, A. Pirogov, A. Telykh. 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 1st Iran-Russia joint seminar and workshop on nanotechnology. 28-30 May 2005. Eds. A. Beitollahi and A. Souri, p. 125-137.
- 100 J. S. Fang, M. F. Hsieh, S. K. Chen and T. S. Chin. Magnetic properties and structure of Nd(Fe,B) nanocomposite alloys with fixed Fe/B ratio at 4-14// Japan J. Appl. Phys., 1997, v. 36, p. 6316.
- 101 Д. И. Свергун, Л. А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние // М. “Наука”, (1986), 279 с.
- 102 С. Тикадзуми. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения// М. “Мир”. (1987). 420 с.
- 103 S. Fishman and A. Aharony. Phase diagrams and multicritical points in randomly mixed magnets. II. Ferromagnet-antiferromagnet alloys// Phys. Rev. B, 1979, v. 80, p. 3776 - 3787.
- 104 N. Douarche, F. Calvo, P. J. Jensen, and G. M. Pastor. Model simulations of ground-state and finite-temperature properties of disordered magnetic nanostructures// J. Eur. Phys. D, 2003, v. 24, p. 77 - 80.
- 105 P. J. Jensen and H. Dreysse. In plane magnetic reorientation in coupled ferro-and antiferromagnetic thin films// Phys. Rev. B, 2002, v. 66, 220407(R).
- 106 G. H. Rao, W. F. Liu, Q. Huang, Z. W. Ouyang, F. W. Wang, Y. G. Xiao, J. W. Lynn, and J. K. Liang. Magnetic structure and magnetization process of NdCo_{12-x}V_x// Phys. Rev. B, 2005, v. 71, 144430.
- 107 C. A. Rost. Patterned magnetic recording media// Ann. Rev. Mater. Res., 2001, v. 31, p. 203 -235.

- 108 R. M. Zorzenon dos Santos, A. M. Mariz, R. R. dos Santos and C. Tsallis. The three-dimensional quantum Heisenberg ferromagnet with random anisotropy// *J. Phys. C : Sol. St. Phys.*, 1985, v. 18, p. 5475 -5480.
- 109 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.
- 110 K. Katsumata, J. Tuchendler, and S. Legrand. Magnetic phase transition in random mixture with competing Ising and XY spin anisotropies// *Phys. Rev. B*, 1984, v. 30(3), p. 1377-1386.
- 111 K. Katsumata, H. Yoshizawa, R. J. Birgeneau, and G. Shirane. Successive Ising phase transition in a random antiferromagnet with competing anisotropies// *Phys. Rev. B*, 1985, v. 31, p. 316-320.
- 112 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. $Tb_xEr_{1-x}Ni_5$ compounds: an ideal model system for competing Ising-XY anisotropy energies// *Phys. Rev. B*, 2009, v. 79(17), 174412.
- 113 P. Wong, P. M. Horn, R. J. Birgeneau, C. R. Sanya, and G. Shirane. Competing order parameters in quenched random alloys $Fe_{1-x}Co_xCl_2$ // *Phys. Rev. Lett.*, 1980, v. 45, p. 1974-1977.
- 114 I. Lukanin and M. V. Medvedev. Magnetic states of a binary ferromagnetic alloy with competition of easy-axis and easy plane single-ion anisotropy// *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1984, v.121, p.573-582.
- 115 H. A. Mook, W. C. Koehler, M. B. Maple, Z. Fisk, D. C. Johnston, and L. D. Wool. Neutron scattering study of the magnetic transition in $(Ho_{1-x}Er_x)Rh_4B_4$ alloys// *Phys. Rev. B*, 1982, v. 25, p. 372-380.
- 116 А. Г. Кучин, А. В. Королев, А. С. Ермоленко. Магнитные фазовые диаграммы соединений типа $R_xR'_{1-x}Ni_5$ с конкурирующей одноионной анизотропией //ФММ, 1985, т. 59, с. 498-501.
- 117 P. A. Algarabel, L. Morellon, M. R. Ibarra, D. Schmitt, D. Gignoux, and A. Tari. // *J. Appl. Phys.*, 1993, v. 73, 6054.
- 118 V. M. T. Barthem, and E. A. M. de Gamma. The magnetism of $TbNi_5$ at low fields, // *J. Phys.: Cond. Mater.*, 1997, v. 9, p. 7609-7616.
- 119 R. Lizarraga, A. Bergman, T. Björkman, H.-P. Liu, Y. Andersson, T. Gustafsson, A. G. Kuchin, A. S. Ermolenko, L. Nordström, and O. Eriksson. Crystal and magnetic structure investigation of $TbNi_{5-x}Cu_x$ ($x=0.0, 0.05, 0.1, 1.5, 2.0$)// *Phys. Rev. B*, 2006, v. 74, 094419.
- 120 D. Gignoux, A. Nait-Saada, and B. R. Perrier. Magnetic properties of $TbNi_5$ and $HoNi_5$ single crystals// *J. de Phys. Colloque C5*, 1979, v. 40. p. 188-190.

- 121 G. E. Grechnev, V. A. Desnenko, A. S. Panfilov, I. V. Svechkarev, P. E. Brommer, J. J. M. Franse, and F. E. Kayzel. Pressure effect on electronic structure and magnetic properties of RNi_5 . // *Physica B*. 1997. v. 237-238 p. 532-533.
- 122 P. Svoboda, J. Vejpravova, N.-T. H. Kim-Ngan, and F. J. Kaysel. Specific heat study of selected RNi_5 // *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, v. 272-276, p. 595-596.
- 123 R. M. Galera, and A. Rogalev. Hard X-ray magnetic circular dichroism in GdNi_5 and TbNi_5 single crystals// *J. Appl. Phys.*, 1999, v. 85, p. 4889-4891.
- 124 R. P. Dalmas, A. Yaouanc, P. C. M. Gubbens, D. Gignoux, B. Gorges, D. Schmitt, O. Hartmann, R. Wäpping, and A. Weidinger. Effect of Tb^{3+} crystal field on the positive muon precession frequency in TbNi_5 // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1992, v. 104-107, p. 1267-1268.
- 125 C. Carboni, D. Gignoux, Y. Li, J. W. Ross, and A. Tary. The field dependence of the hyperfine splitting of terbium in TbNi_5 // *J. Phys. Cond. Mat.*, 1996, v. 8, p. 1763-1765.
- 126 E. A. Goremychkin, E. Mühle, P. G. Ivanitski, V. T. Krotenko, M. V. Pasechkin, V. V. Slisenko, A. A. Vasilkevich, B. Lippold, O. D. Chistyakov, and E. M. Savitski. Crystal electric field splitting in TbNi_5 and ErNi_5 studied by inelastic neutron scattering// *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1984, v. 121. p. 623-631.
- 127 D. Gignoux, and J. J. Rhyne. Spin excitations in TbNi_5 by inelastic neutron scattering. // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1986, v. 54-57. p. 1179-1180.
- 128 R. Lemaire and D. Paccard. Structure magnetique du compose intermetallique TbNi_5 // *C. R. Acad. Paris*, 1970, v. 270. p. 1131-1133.
- 129 V.M.T. Barthem, H.S. Amorim, D. Schmitt, D. Gignoux. Magnetic ordering in the TbNi_5 hexagonal compound// *J. Magn. Magn. Mater.*, 2000, v. 208, p. 97-101.
- 130 S. G. Bogdanov, E. G. Gerasimov, Yu. N. Skryabin, E. A. Sherstobitova, V. V. Sikolenko, R. Schedler, and A. N. Pirogov. Commensurate–incommensurate magnetic phase transition induced in TbNi_5 by an external magnetic field// *Phys. Met. Metallogr.*, 2012, v. 113(3), p. 228-232.
- 131 A.N. Pirogov, S.G. Bogdanov, Seongsu Lee, Je-Geun Park, Y.-N. Choi, H. Lee, S.V. Grigorev, V.V. Sikolenko, E.A. Sherstobitova, R. Schedler. Determining the magnetic ground state of TbNi_5 single crystal using polarized neutron scattering technique// *J. Magn. Magn. Mater.*, 2012, v. 324, p. 3811 – 3816.
- 132 Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications// Philadelphia: Institute of Physics Publishing, Bristol (2003) 475 p.

- 133 V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration// *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, Vol. 200, p. 44.
- 134 V.K. Pecharsky, K. A. Gschneidner. Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$ // *Physical Review Letters*, 1997, Vol. 78, p. 4494.
- 135 F. Hu, B. Shen, J. Sun and Z. Cheng. Large magnetic entropy change in $La(Fe,Co)_{11.83}Al_{1.17}$ // *Physical Review B*, 2001, Vol.64, 012409.
- 136 F. Hu, B. Shen, J. Sun and Z. Cheng, G Rao and X. Zhang. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ // *Applied Physical Letters*, 2001, vol.78, p. 3675.
- 137 Tegus, E. Bruck, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications// *Nature*, 2002, Vol.415, p. 150-152.
- 138 K. N. R. Taylor . *Intermetallic Rare-Earth Compounds* // *Advances in Physics*, 1971, Vol.20, p. 603.
- 139 N.V. Baranov, K. Inoue, H. Michor, G. Hilscher, A. A. Yermakov. Spin fluctuations in Gd_3Rh induced by f–d exchange: the influence on the T-linear specific heat// *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2003, Vol.15, p. 1.
- 140 N.V. Baranov, A.V. Proshkin, A.F. Gubkin, A. Cervellino, H. Michor, G. Hilscher, E.G. Gerasimov, G. Ehlers, M. Frontzek, A. Podlesnyak. Enhanced survival of short-range magnetic correlations and frustrated interactions in R_3T intermetallics// *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, Vol.324, p. 1907.
- 141 G. Primavesi, K.N.R. Taylor. Magnetic transitions in the rare earth intermetallic compounds R_3Ni and R_3Co // *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1972, Vol.2, p. 761.
- 142 D. Gignoux, J.C. Gomez-Sal, D. Paccard. Magnetic properties of a Tb_3Ni single crystal// *Solid State Communications*, 1982, Vol.44, p. 695.
- 143 M. L. Fornasini, A. Palenzon J. Crystal structure of the so-called Re_5Pd_2 compound// *Less-Common Metals*, 1974, Vol. 38, p. 77-82.
- 144 E. Talik, M. Klimczak, R.Troc, J.Kusz, W. Hofmeister, A. Damm. Comparison of the magnetic properties of Gd_7T_3 (T = Pd and Rh) single crystals// *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, Vol. 427, p. 30–36.
- 145 T. Samanta, I. Das, S. Banerjee. Magnetocaloric effect in Ho_5Pd_2 : Evidence of large cooling power// *Applied Physics Letters*, 2007, Vol.91, p.082511.

- 146 J. Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction// *Physica B*, 1993, Vol. 192, p.55.
- 147 R. Fisher, K. O. Cheon, A. F. Panchula, P. C. Canfield, M. Chernikov, H. R. Ott, K. Dennis. Magnetic and transport properties of single-grain R-Mg-Zn icosahedral quasicrystals [R=Y, (Y_{1-x}Gd_x), (Y_{1-x}Tb_x), Tb, Dy, Ho, and Er]// *Phys. Rev.B*, 1999, Vol. 59 , p.308
- 148 K. Binder and A. P. Young. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions// *Rev. Mod. Phys*, 1986, Vol. 58, p.801.
- 149 R. V. Chamberlin, M. Hardiman, L. A. Turkevich, and R. Orbach. H-T phase diagram for spin-glasses: An experimental study of Ag : Mn// *Phys. Rev. B*, 1982, Vol.25, p.6720.
- 150 S. M. Yusuf, M. Sahana, K. Dörr, U. K. Röbber, and K.-H. Müller. Effect of Ga doping for Mn on the magnetic properties of La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃// *Phys. Rev. B*, 2002, Vol. 66, p. 064414.
- 151 R. S. Freitas, L. Ghivelder, F. Damay, F. Dias, and L. F. Cohen. Magnetic relaxation phenomena and cluster glass properties of La_{0.7-x}Y_xCa_{0.3}MnO₃ manganites// *Phys Rev. B*, 2001, Vol. 64, p.144404.
- 152 N. Marcano, J. C. Gomez Sal, J. I. Espeso, L. Fernandez Barquín, and C. Paulsen. Cluster-glass percolative scenario in CeNi_{1-x}Cu_x studied by very low-temperature ac susceptibility and dc magnetization// *Phys. Rev. B*, 2007, Vol. 76 , p.224419.
- 153 B. J. Hickey, M. A. Howson, S. O. Musa, G. J. Tomka, B. D. Rainford, and N. Wisser. Superparamagnetism in melt-spun CuCo granular samples// *J. Magn. Magn. Mater.*, 1995, Vol. 147, p.253.
- 154 J. C. Denardin, A. L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A. B. Pakhomov, H. Liu, and X. X. Zhang. Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of Cox(SiO₂)_{1-x} granular films// *Phys. Rev. B*, 2002, Vol. 65, p.064422.
- 155 K. Pramanik, A. Banerjee. Interparticle interaction and crossover in critical lines on field-temperature plane in Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ nanoparticles// *Phys. Rev. B*, 2010, Vol.82, p.094402.
- 156 S. B. Roy, M. K. Chattopadhyay, P. Chaddah, J. D. Moore, G. K. Perkins, L. F. Cohen, K. A. Gschneidner, Jr., V. K. Pecharsky. Evidence of a magnetic glass state in the magnetocaloric material Gd₅Ge₄// *Phys. Rev. B*, 2006, Vol. 74 , p.012403.
- 157 S. B. Roy, M. K. Chattopadhyay. Contrasting the magnetic response between a magnetic glass and a reentrant spin glass// *Phys. Rev. B*, 2009, Vol. 79, p.052407.
- 158 P. A. Joy, P. S. Anil Kumar, S. K. Date. The relationship between field-cooled and zero-field-cooled susceptibilities of some ordered magnetic systems// *J. Phys.: Condens. Matter*, 1998, Vol. 10, p. 11049.

- 159 J. L. Wang, C. Marquina, M. R. Ibarra, and G. H. Wu. Structure and magnetic properties of RNi_2Mn compounds ($R=Tb, Dy, Ho, \text{ and } Er$)// *Phys. Rev. B*, 2006, Vol. 73, p.094436.
- 160 S. Baran, M. Hofmann, J. Leciejewicz, M. Slaski, and A. Szytula. Antiferromagnetic ordering in $PrCuSn$ and $NdCuSn$ // *J. Phys.: Condens. Matter*, 1998, Vol. 10, p.2107.
- 161 R. Nirmala, V. Sankaranarayanan, K. Sethupathi, A. V. Morozkin, Q. Cai, Z. Chu, J. B. Yang, W. B. Yelon, and S. K. Malik. Magnetization and neutron diffraction studies on $Dy_5Si_2Ge_2$ // *J. Appl. Phys.*, 2005, Vol. 97, p.10 M 314.
- 162 N.V. Baranov, A.V. Proshkin, A.F. Gubkin, A. Cervellino, H. Michor, G. Hilscher, E.G. Gerasimov, G. Ehlers, M. Frontzek, A. Podlesnyak. Enhanced survival of short-range magnetic correlations and frustrated interactions in R_3T intermetallics// *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, Vol. 324, p. 1907–1912.
- 163 K. H. Fischer and J. A. Hertz. *Spin Glasses*// Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- 164 S. N. Kaul and S. Srinath. Irreversibility lines in the $H-T$ phase diagram of re-entrant amorphous ferromagnets// *J. Phys.: Condens. Matter*, 1998, Vol. 10, p.11067.
- 165 J. R. L. de Almeida and D. J. Thouless. Stability of the Sherrington-Kirkpatrick solution of a spin glass model// *J. Phys. A*, 1978, Vol. 11, p.983.
- 166 M. Gabay and G. Toulouse. Coexistence of Spin-Glass and Ferromagnetic Orderings// *Phys. Rev. Lett.*, 1981, Vol. 47, p.201.
- 167 Mydosh J. A. *Spin Glasses : an Experimental Introduction*, 1993, London: Taylor and Francis, 435 p.
- 168 L.B.J.L.Dormann and D. Fiorani. A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws// *J. Phys. C*, 1988, Vol. 21, p.2015.
- 169 M. Giot, A. Pautrat, G. Andr e, D. Saurel, M. Hervieu, and J. Rodriguez-Carvajal. Magnetic states and spin-glass properties in $Bi_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$: Macroscopic ac measurements and neutron scattering// *Phys. Rev. B*, 2008, Vol. 77, p.134445.
- 170 J. Souletie and J. L. Tholence. Critical slowing down in spin glasses and other glasses: Fulcher versus power law// *Phys. Rev. B*, 1985, Vol. 32 , p.516.
- 171 T. Ogielski. Dynamics of three-dimensional Ising spin glasses in thermal equilibrium// *Phys. Rev. B*, 1985, Vol. 32, p.7384.
- 172 P. C. Hohenberg and B. I. Halperin. Theory of dynamic critical phenomena// *Rev. Mod. Phys.*, 1977, Vol. 49 , p.435.

- 173 R. Laiho, E. L'ahderanta, J. Salminen, K. G. Lisunov, and V. S. Zakhvalinskii. Spin dynamics and magnetic phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.15$)// Phys. Rev. B, 2001, Vol. 63, p. 094405.
- 174 K. Gunnarsson, P. Svedlindh, P. Nordblad, L. Lundgren, H. Aruga, and A. Ito. Dynamics of an Ising Spin-Glass in the Vicinity of the Spin-Glass Temperature// Phys.Rev.Lett..1988, Vol. 61 , p. 754.
- 175 T. Ogielski. Dynamics of three-dimensional Ising spin glasses in thermal equilibrium// Phys. Rev. B, 1985, Vol. 32, p.7384.
- 176 Y. Nakajima, T. Taen, Y. Tsuchiya, T. Tamegai, H. Kitamura, and T. Murakami. Suppression of critical temperature in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ with point defects introduced by proton irradiation// arXiv:1009.2848.
- 177 T. Watanabe, H. Sasame, H. Okuyama, K. Takase, and Y. Takano. Disorder-sensitive superconductivity in the iron silicide $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ studied by the Lu-site substitutions// ArXiv:0906.5569.
- 178 A. E. Karkin, V. E. Arkhipov, B. N.Goshchitskii, E. P. Romanov, S. K. Sidorov. Radiation effects in the Superconductor Nb_3Sn // Phis. stat. sol. (a), 1976, v. 38, p. 433.
- 179 А. Е. Карькин, В. Е. Архипов, А. В. Мирмельштейн, В. И. Воронин. Структурное состояние и сверхпроводимость соединения Mo_3Ge , облученного быстрыми нейтронами// ФММ, 1984, т. 57, с.1021.
- 180 Neklyudov I.M., Voyevodin V.N. Features of structure-phase transformations and segregation processes under irradiation of austenitic and ferritic-martensitic steels // JNM,1994, Vol.212-215, pp.39- 44.
- 181 Орлов А.Н., Паршин А.М., Трушин Ю.В. Физические аспекты ослабления радиацион-ного набухания конструкционных материалов // ЖТФ, 1983, т. 53, с. 2367-2372.
- 182 Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Crystallogr. 1969, Vol 2. №2, p.65.
- 183 В.Л. Арбузов и др. Исследование радиационных повреждений и их влияния на микро-структуру и физико-механические свойства модельных и конструкционных реакторных материалов// Проект УрО РАН №10-2-05 ЯЦ, 2010, с. 11.
- 184 В. И. Воронин, И. Ф. Бергер, Б.Н. Гощицкий. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В МОДЕЛЬНОМ СПЛАВЕ $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{35}\text{Ti}_3$ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ И ИЗОХРОННЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ОТЖИГОВ// ФММ, 2012, том 113, № 9, стр. 925-929.

- 185 W.Vandermeulen, M.Scibetta, A.Leeenaers, J.Schuurmans, R.Gerrard. Measurement of the Young modulus anisotropy of a reactor pressure vessel cladding// Journal of Nuclear Materials, 2008, Vol. 372, p. 249–255.
- 186 U. Gandhi. Investigation of anisotropy in elastic modulus of Steel// TRINA, TTC, 8/30/10 1 Toyota Research Institute, NA. Toyota Technical Center, February 9-10, 2012.