ФАНО РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ
ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УНИКАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ УСТАНОВКА

НЕЙТРОННЫЙ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ИФМ УРО РАН НА РЕАКТОРЕ ИВВ-2М 2011 -2016

В.И.Бобровский, С.Г.Богданов, Э.З.Валиев, В.И.Воронин, Б.Н.Гощицкий, А.Ф.Губкин, С.Ф.Дубинин, В.А.Казанцев, А.Е.Карькин, В.И.Максимов, В.Д.Пархоменко, А.Н.Пирогов, Н.В.Проскурнина, Ю.Н.Скрябин, А.Е.Теплых, Ю.Г.Чукалкин, Е.А.Шерстобитова, Е.Н.Юшкова

Екатеринбург, 2017 г.

ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЯДЕРНЫЙ РЕАКТОР ИВВ-2М

Зал экспериментальных установок НМК ИФМ УрО РАН

СОДЕРЖАНИЕ

ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ…… 4

ПРЕИМУЩЕСТВА НЕЙТРОННЫХ МЕТОДОВ……... 4

НЫНЕШНИЙ СТАТУС НМК ИФМ УрО РАН…….. 7

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ…….. 8

ПЕРСОНАЛ……..... 9

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВЯЗИ……. 9

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ…….. 11

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ. 2011 – 2016 гг…….. 13

1. Конструкционные реакторные стали……. 14

2. Свойства оксидных магнетиков, редкоземельных интерметаллидов и мультиферроиков при облучении различными дозами быстрых нейтронов……... 60

3. Механизмы сверхпроводимости и физические свойства новых сверхпроводников…… 74

4. Особенности структурного состояния и физических свойств широкозонных полупроводников с концентрацией примесей 3d-ионов вблизи порога растворимости…….. 89

5. Особенности структурного состояния и физических свойств твердых электролитов…… 98

6. Магнитная структура и физические свойства систем с конкурирующим магнитным взаимодействием на основе редкоземельных и переходных металлов…… 143

7. Разработка физических основ для создания новых функциональных материалов, обладающих уникальными магнитотепловыми, магнитоэлектрическими и термоэлектрическими характеристиками и имеющими высокий потенциал применения в технике нового поколения…… 156

8. Методические разработки нейтронных методов исследования и анализа экспериментальных данных…… 162

КРУПНЫЕ ПРОЕКТЫ……... 174

УСЛУГИ……..…... 175

ПРОБЛЕМЫ……..... 176

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОТРУДНИКОВ НМК ИФМ УрО РАН……..... 178

СПИСОК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ СОТРУДНИКОВ НМК ИФМ УрО РАН……. 192

Контакты: **http://imp.uran.ru/?q=ru/content/neytronnyy-materialovedcheskiy-kompleks-instituta-fiziki-metallov-uro-ran-na**

ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ

В 50-х годах XX-века стала ясно, что методы, основанные на использовании пучков медленных нейтронов, предоставляют уникальные возможности для исследований в области физики конденсированного состояния. Как результат, в СССР начинается сооружение исследовательских реакторов, оснащение их нейтронными дифрактометрами и развитие науки нейтронографии. Необходимость располагать такими методиками на Урале, одном из важнейших промышленных регионов страны, была немедленно осознана учеными Института физики металлов АН СССР, многие из которых ранее были активными участниками советского Атомного проекта. В продвижении этой идеи были задействованы академики С.В.Вонсовский, А.П. Александров, М.Д. Миллионщиков, М.В.Келдыш. Как результат совместных усилий Минсредмаша и АН СССР, на основании решения ЦК КПСС и Правительства СССР был создан научно-исследовательский центр на базе реактора ИВВ-2, функционировавший первоначально под названием Свердловский физико-технический институт. С самого начала, еще на стадии проектирования, в нем было предусмотрено выделение экспериментальных возможностей и площадей для Академии наук, участвовавшей в строительстве центра в качестве дольщика. Одновременно с началом сооружения реактора в Институте физики металлов было сформировано подразделение для будущих нейтронографических исследований во главе с Лауреатом Ленинской премии профессором С.К.Сидоровым. С запуском реактора в конце 60-х годов начались и продолжаются уже полвека наши экспериментальные исследования в области физики твердого тела и наше плодотворное сотрудничество с коллегами из института, ныне носящего название АО «Институт Реакторных Материалов».

ПРЕИМУЩЕСТВА НЕЙТРОННЫХ МЕТОДОВ

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

Уникальным обстоятельством является также то, что энергия тепловых нейтронов близка к энергии элементарных возбуждений в кристаллах: фононов, магнонов, магнитных экситонов. Это позволяет в экспериментах по неупругому рассеянию тепловых нейтронов

определять спектры элементарных возбуждений, что принципиально важно для изучения тонких деталей механизмов взаимодействий в твердых телах.

И, наконец, высокая проникающая способность нейтронных пучков дает возможность проводить исследования избранных участков внутри объемов массивных образцов, перемещая в них с помощью диафрагм области наблюдений. Таким образом, например, можно изучать внутренние напряжения в реальных изделиях, причем в условиях приложения к ним внешних нагрузок и при различных температурах.

В настоящее время в мире ведется широкий поиск новых материалов, способных обеспечить работу изделий в разнообразных, зачастую экстремальных условиях, продлить ресурс их работы, или сделать более технологичным их производство. Характерной особенностью многих из этих материалов является их многокомпонентный характер, как, например, у наноматериалов, продуктов порошковой металлургии, различных интерметаллидов и.т.д.. В связи с этим остро стоит проблема исследования поведения многокомпонентных систем, причем не только на макро-, но и на микроуровне, т.е. требуется получение данных о поведении зерен, слагающих данные материалы, о процессах, развивающихся на их границах. Нейтронографические методы уже доказали свою высокую эффективность при решении таких задач. В отличие от традиционных кристаллических материалов (металлов, сплавов, соединений) основой строения наноматериалов является не совершенная кристаллическая решетка, а усложненная (как правило, искусственно с помощью различных технологических приемов) кристаллическая структура, в которой созданы ультрамелкие образования, существенно изменяющие свойства исходного материала. Поэтому знание тонких особенностей структурного состояния наноматериалов играет ключевую роль в выяснении физических механизмов формирования их экстремальных свойств (магнитных, электронных, каталитических, сорбционных, механических и других). Методы, основанные на малоугловом рассеянии нейтронов (МУРН) и рентгеновских лучей, являются единственным прямым средством исследования фрактальных свойств вещества. При этом именно малоугловое рассеяние нейтронов позволяет получить наиболее полные данные.

В ИФМ УрО РАН интенсивно ведется изучение эффектов, вызванных облучением различных систем потоками быстрых нейтронов (радиационное разупорядочение атомного масштаба). В качестве средства радиационного разупорядочения нейтроны, в отличие от заряженных частиц (протоны, электроны), обеспечивают практически макрооднородное по объему облучение массивных образцов. Помимо того, что такое воздействие является следствием эксплуатации материалов в технике специального назначения, оно может играть роль уникального технологического приема, позволяющего получать состояния вещества зачастую недостижимые никакими другими методами. При этом, поскольку облучение быстрыми нейтронами является каскадообразующим, в облучаемой однородной матрице возникают микроскопические области радиационных повреждений с перестроенной структурой, что фактически превращает исходную матрицу в наноматериал. Изучение отклика кристаллов на такое воздействие позволяет получать уникальную информацию об особенностях их электронной и решеточной подсистем, определяющих экстремальные физические свойства вещества в исходном, необлученном состоянии. Очень эффективным способом изучения трансформаций структурного состояния облученных быстрыми нейтронами веществ является метод дифракции тепловых нейтронов. В результате этих исследований устанавливаются пространственные картины послекаскадных областей,

обусловленных торможением первично выбитых быстрыми нейтронами атомов в кристаллической решетке сплавов и соединений, а также микроскопические механизмы, определяющие физические свойства указанных сплавов и соединений в неравновесных состояниях после радиационного воздействия.

Еще раз подчеркнем, что в настоящее время использование нейтронографических методов стало стандартным, а зачастую обязательным методом при разработке новых материалов и технологий их изготовления. Ссылки на их использование встречаются в тысячах работ и патентов. Всего в мире насчитывается около 40 научных центров, ведущих исследования с использованием нейтронных пучков:

Азия и Австралия

Bragg Institute, Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Lucas Heights, Australia
High-flux Advanced Neutron Application Reactor (HANARO), Korea
Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI), Tokai, Japan
Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC), Tokai, Japan
KENS Neutron Scattering Facility, KEK, Tsukuba, Japan
Kyoto University Research Reactor Institute (KURRI), Kyoto, Japan
Malaysian Institute for Nuclear Technology Research (MINT), Malaysia

Европа

Budapest Neutron Centre, AEKI, Budapest, Hungary
Berlin Neutron Scattering Center, Helmholtz-Zentrum Berlin, Germany
Center for Fundamental and Applied Neutron Research (CFANR), Rez near Prague, Czech Republic
FRJ-2 Reactor, Forschungzentrum Jülich, Germany
FRM-II Research Reactor, Garching, Germany
GKSS Research Center, Geesthacht, Germany
Institut Laue Langevin, Grenoble, France
Interfacultair Reactor Instituut, Delft University of Technology, Netherlands
ISIS Pulsed Neutron and Muon Facility, Rutherford-Appleton Laboratory, Oxfordshire, UK
JEEP-II Reactor, IFE, Kjeller, Norway
Laboratoire Léon Brillouin, Saclay, France
Ljubljana TRIGA MARK II Research Reactor, J. Stefan Institute, Slovenia
Risø National Laboratory, Denmark
Studsvik Neutron Research Laboratory (NFL), Studsvik, Sweden
Swiss Spallation Neutron Source (SINQ), Villigen Switzerland

Северная и Южная Америка

Centro Atomico Bariloche, Rio Negro, Argentina
Canadian Neutron Beam Centre, Chalk River, Ontario, Canada
High Flux Isotope Reactor (HFIR), Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA
Intense Pulsed Neutron Source (IPNS), Argonne National Laboratory, Illinois, USA
Los Alamos Neutron Science Center (LANSCE), New Mexico, USA
Low Energy Neutron Source (LENS), Indiana University Cyclotron Facility, USA
McMaster Nuclear Reactor, Hamilton, Ontario, Canada

MIT Nuclear Reactor Laboratory, Massachusetts, USA
NIST Center for Neutron Research, Gaithersburg, Maryland, USA
Peruvian Institute of Nuclear Energy (IPEN), Lima, Peru
Spallation Neutron Source, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA
University of Missouri Research Reactor, Columbia, Missouri, USA
University of Illinois Triga Reactor, Urbana-Champaign, Illinois, USA

Новые проекты

Austron Spallation Neutron Source, Vienna, Austria
Canadian Neutron Facility, Chalk River, Ontario, Canada
China Advanced Research Reactor (CARR), Beijing, China
Chinese Spallation Neutron Source (CSNS), Dongwan, Guangdong, China
European Spallation Source (ESS)

В Советском Союзе действовали 15 ядерных центров, в которых велись нейтронографические исследования (10 в институтах АН СССР). В настоящее время из них функционируют только три, находящиеся в:

Объединенном Институте Ядерных Исследований, Дубна;
НИЦ “Курчатовский Институт”, Москва;
Институте физики металлов УрО РАН, Екатеринбург.

В Объединенном Институте Ядерных Исследований (Дубна) после реконструкции возобновил работу уникальный импульсный реактор ИБР-2М, на котором базируется Лаборатория нейтронной физики – один из мировых лидеров исследований в данной области. В Гатчине в Петербургском институте ядерной физики уже более 30 лет продолжается сооружение высокопоточного реактора ПИК, пуск которого обещает значительно расширить отечественные экспериментальные возможности.

Последний оставшийся нейтронографический центр Российской академии наук - Нейтронный материаловедческий комплекс ИФМ УрО РАН на реакторе ИВВ-2М является, кроме того, единственным действующим российским центром в Урало-Сибирском регионе и единственным в РФ, где ведутся работы с высокорадиоактивными образцами облученных материалов.

ИФМ УрО РАН является базовой организацией Научного совета ОФН РАН по проблеме «Радиационная физика твердого тела», возглавляемого членом-корреспондентом РАН Б.Н.Гощицким, являющимся также научным руководителем работ в НМК ИФМ УрО РАН.

В 2015 году Нейтронный Материаловедческий Комплекс ИФМ УрО РАН по результатам ранжирования ЦКП, УНУ и СКЦ, проведенным ФАНО РФ, был включен в список уникальных установок I-ой категории.

НЫНЕШНИЙ СТАТУС НМК ИФМ УрО РАН

По завершении строительства центра на реакторе ИВВ-2 между Министерством среднего машиностроения и АН СССР было заключено Соглашение АР-3918-с от 07.07.1969,

устанавливавшее право использования Институтом физики металлов ряда экспериментальных устройств и площадей, которое обеспечило бесконфликтное функционирование этого подразделения ИФМ УрО РАН в течение нескольких десятилетий. Естественно, при этом ежегодно Институтом физики металлов оплачивались эксплуатационные расходы. Однако в 2009 году было проведено акционирование СФ НИКИЭТ, в результате чего эта организация преобразовалась в ОАО «Институт реакторных материалов» Госкорпорации «Росатом», а ИФМ УрО РАН превратился в арендатора площадей и технических услуг (нейтронных пучков реактора ИВВ-2М), стоимость которых определяется владельцем на рыночной основе. Поскольку в исследованиях, проводимых в НМК ИФМ УрО РАН, весьма заинтересованы и другие академические институты, Президиум УрО РАН до 2014 года оказывал финансовую поддержку деятельности комплекса, покрывая расходы на оплату формирования стабильных нейтронных пучков для исследований НМК ИФМ УрО РАН. В частности, на 2014 – 2016 годы на эти цели были запланированы ежегодные субсидии в объеме 5260,0 тыс. рублей. Однако в связи с реформой РАН и переводом ИФМ УрО РАН в статус института ФАНО эта поддержка была отменена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

НМК ИФМ УрО РАН располагает набором нейтронных дифрактометров, возможностями проводить облучение образцов в вертикальных каналах атомного реактора, а также различными установками для исследования физических свойств, главным образом, облученных образцов. В перечень основного оборудование входят:

- Комплекс "Нейтронный дифрактометр высокого разрешения со стодетекторной системой регистрации нейтронов Д-7а". ***Назначение:*** Измерения кристаллической структуры, фазового состава и внутренних микронапряжений выполняются в интервале температур от 4.2 К до 1000 К и магнитных полях до 1.2 Тл при внешнем гидростатическом давлении до 15 Кбар при Т~300 К.

- Комплекс "Многоцелевой автоматизированный двухосный нейтронный дифрактометр высокого разрешения Д-3". ***Назначение:*** Магнитная нейтронография. Малоугловое рассеяние нейтронов на высокопористых материалах. Длина волны 2.45 и 1.7А. Угловое разрешение 0,3 - 0,4 %, малоугловые эксперименты с минимальным q=0.045 $Å^{-1}$. Диапазон температур 4.2 К - 1000 К; Гидростатическое давление до 15 Кбар при Т~300К".

- Комплекс "Многодетекторный дифрактометр для исследования монокристаллических образцов Д-76". ***Назначение:*** Исследование особенностей структурных превращений при реконструктивных переходах, исследование трансформаций кристаллической структуры материалов при облучении быстрыми нейтронами. Разрешение 0,3 %. Диапазон изменения температур от 2.5 до 1000 К".

- Комплекс "Дифрактометр малоуглового рассеяния на поляризованных нейтронах Д-6". ***Назначение:*** Исследование магнитных неоднородностей в сплавах, исследование структурных неоднородностей, образующихся в материалах при реакторном облучении,

изучение субструктуры высокопористых и наноразмерных материалов. Степень поляризации P=0.965. Напряженность магнитного поля до 1.2 Тл.

- Комплекс "Многоцелевой нейтронный дифрактометр с высокой светосилой Д-2". ***Назначение:*** Измерение методом нейтронной дифракции кристаллической и магнитной структуры и фазового состава материалов, в том числе и облученных образцов. Длина волны 1.805 Å. Угловое разрешение 0,3%. Диапазон температур 4.2 К-1000 К.

- Вибрационный магнитометр "ВИБР". ***Назначение:*** Исследование магнитных свойств материалов, в том числе, облученных быстрыми нейтронами в интервале температур (5-300) К и магнитных полей (0-2) Тл".

- Комплекс «Криомагнитная гальванометрическая установка». ***Назначение:*** Измерения электросопротивления, эффекта Холла, магнитной восприимчивости и тепловых свойств материалов в магнитных полях до 15.5 Тл при температурах от 0,3 до 350 К (в том числе и материалов облученных быстрыми нейтронами).

- Аппарат рентгеновский ДРОН-УМ-1. ***Назначение:*** Измерение методом рентгеновской дифракции кристаллической структуры и фазового состава облученных материалов.

ПЕРСОНАЛ

Подразделением Института физики металлов УрО РАН, непосредственно ведущим исследования с использованием НМК ИФМ УрО РАН является Отдел радиационной физики и нейтронной спектроскопии.

В начале 2016 года штат ОРФиНС насчитывал 15 научных и 21 инженерно-технических работника, включая 3 докторов (из них 1 чл.-корр. РАН) и 11 кандидатов физико-математических наук. Отдел располагает также собственными службой ядерно-физической электроники, криогенной станцией и участком механических работ.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВЯЗИ

В силу высокой ценности результатов нейтронных исследований НМК ИФМ УрО РАН в течение всей своей деятельности являлся базой для широкого сотрудничества с советскими, российскими и зарубежными научными организациями. Среди них:

<u>Научные организации России:</u>

- АО «Институт реакторных материалов» Госкорпорации Росатом // *радиационное материаловедение.*
- АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А.Бочвара» // *радиационное материаловедение*.
- Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики // *радиационное материаловедение.*
- Научно-исследовательский отдел Белоярской атомной электростанции им. И.В.Курчатова // *радиационное материаловедение.*

- Всероссийский институт легких сплавов // *радиационное материаловедение.*
- Объединенный институт ядерных исследований // *физика твердого тела, физика магнитных явлений.*
- НИЦ “Курчатовский институт” // *физика твердого тела, радиационная физика*.
- Петербургский Институт Ядерной Физики, *физика твердого тела, физика магнитных явлений.*
- Институт теоретической и экспериментальной физики // *радиационная физика, радиационное материаловедение.*
- АО «ГНЦ РФ — Физико-энергетический институт имени А. И. Лейпунского» // *радиационная физика твердого тела, радиационное материаловедение*.
- ГНЦ РФ “Научно-исследовательский институт атомных реакторов” // *радиационная физика, радиационное материаловедение.*
- Физико-технический институт УрО РАН // *физика твердого тела, радиационная физика*.
- ЗАО ПНФ “Термоксид” // *разработка новых сорбентов и катализаторов*.
- Институт химии твердого тела УрО РАН // *физика и химия твердого тела*.
- Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН // *исследования твердых электролитов*.
- Институт электрофизики УрО РАН // *радиационное материаловедение*.
- Институт металлургии УрО РАН // *структурные исследования материалов.*
- Московский Государственный Университет // *физика твердого тела, физика магнитных явлений.*
- Уральский Федеральный Университет // *физика твердого тела, физика магнитных явлений*.
- Институт физики прочности и материаловедения СО РАН // *физическое материаловедение*.
- Институт неорганической химии СО РАН // *разработка новых сорбентов.*
- Институт катализа СО РАН // *разработка новых катализаторов*.

Зарубежные научные организации:

- Аргоннская национальная лаборатория, США // *физика твердого тела*.
- Иллинойский университет (Урбана-Шэмпэйн), США // *радиационное материаловедение*.
- Исследовательский центр Карлсруэ, ФРГ // *радиационное материаловедение*.
- Институт им. П.Шерера, Швейцария // *физика твердого тела*.
- Институт физики Польской Академии Наук, Польша // *физика твердого тела*.
- Тихоокеанская Северо-Западная лаборатория, США // *радиационное материаловедение*.
- Институт Лауэ-Ланжевена, Франция, физика твердого тела // *физика магнитных явлений*.
- Исследовательский ядерный центр Россендорф, Германия // *физика твердого тела, физика магнитных явлений.*
- Корейский институт атомной энергии, Южная Корея // *физика твердого тела, физика магнитных явлений.*
- Научно-исследовательский Центр сильно коррелированных электронных систем, Южная Корея // *физика твердого тела, физика магнитных явлений*.

- Резерфордовская лаборатория, Великобритания // *физика твердого тела*.
- Институт им. Ганна-Мейтнер, Германия // *физика магнитных явлений, радиационная физика*.
- Королевская, Высшая Техническая Школа, Швеция // *физика твердого тела*.
- Институт ядерной физики, Чехия // *стресс-дифрактометрия.*
- Университет Сюнгюнкван, Корея // *физика магнитных явлений*.

Институт физики металлов УрО РАН является устроителем регулярного Международного Уральского Семинара «Радиационная физика металлов и сплавов». В 2017 году он был проведен уже в 12 раз.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Уникальная Научная Установка НМК ИФМ УрО РАН относится к классификационной группе «Ядерные и термоядерные комплексы (установки)». Приоритетные направления УНУ: «Индустрия наносистем; Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика». Критические технологии, к которым относятся результаты научных исследований, полученных с использованием УНУ: «Технологии атомной энергетики, ядерного топливного цикла, безопасного обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом; Технологии диагностики наноматериалов и наноустройств; Технологии новых и возобновляемых источников энергии, включая водородную энергетику».

На пучках тепловых и быстрых нейтронов атомного реактора ИВВ-2М методами рассеяния тепловых нейтронов, радиационного разупорядочения и общефизическими методами проводят широкие исследования материалов различного состава и назначения (металлов, сплавов, соединений, наноматериалов) в следующих основных направлениях:

- Нейтронографические исследования функциональных материалов с целью улучшения их эксплуатационных свойств (конструкционные стали, нанокристаллические системы, твёрдые электролиты, диэлектрики и т.п.).
- Свойства материалов, облученных быстрыми нейтронами, в том числе, перспективных для применения в ядерной и термоядерной индустрии и энергетике;
- Радиационная модификация материалов с целью направленного изменения их свойств;
- Физические механизмы формирования экстремальных свойств материалов (высокотемпературная сверхпроводимость, гигантское магнитосопротивление, суперионная проводимость, фрактальность наносистем и т.п.);
- Магнитные структуры и фазовые переходы сплавов и соединений на основе редкоземельных и переходных металлов.

Бюджетные исследования последних 5 лет проводились в рамках комплексных тем «Импульс» (научное направление: «Механизмы структурно-фазовых изменений при радиационных, деформационных и термических воздействиях и их влияние на физико-

механические свойства структурированных и наномодифицированных перспективных конструкционных и функциональных материалов») и «Поток» (научное направление: «Корреляции между структурными, электронными и решёточными свойствами материалов (конструкционных сплавов, магнетиков, сверхпроводников, полупроводников), в том числе, перспективных для использования в условиях внешнего ядерного облучения, и их изучение методами рассеяния нейтронов и радиационного разупорядочения»). Кроме того в течение 2011-2016 годов на базе НМК ИФМ выполнялось около 30 проектов.

Научные исследования были направлены на решение следующих конкретных проблем:

- Физические свойства и функциональные характеристики новых радиационно-стойких конструкционных материалов для ядерной и термоядерной энергетики. Механизмы радиационных повреждений, разработка научных основ оценки ресурса этих материалов и выработка рекомендаций по улучшению их характеристик;
- Свойства оксидных магнетиков, мультиферроиков и редкоземельных интерметаллидов при облучении различными дозами быстрых нейтронов. Оценка радиационной стойкости изделий на их основе;
- Механизмы сверхпроводимости и физические свойства новых сверхпроводников с предполагаемым аномальным типом спаривания в аспекте реакции этих систем на контролируемое внесение радиационно-индуцированных структурных дефектов;
- Особенности структурного состояния и физических свойств широкозонных полупроводников с концентрацией примесей 3d-ионов вблизи порога растворимости;
- Особенности структурного состояния и физических свойств твердых электролитов (допированные алюминаты, ферраты, галлаты и фосфаты щелочных металлов);
- Магнитная структура и физические свойства систем с конкурирующим магнитным взаимодействием на основе редкоземельных и переходных металлов;
- Разработка физических основ для создания новых функциональных материалов, обладающих уникальными магнитотепловыми и магнитоэлектрическими характеристиками и имеющими высокий потенциал применения в магнитокриогенной и измерительной технике нового поколения;
- Методические разработки нейтронных методов исследования и анализа экспериментальных данных.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
2011 – 2016 гг.

1. Конструкционные реакторные стали

Развитие атомной энергетики при одновременном обеспечении должного уровня ее безопасности и экономической эффективности требует решения тесно связанных задач. С одной стороны, это обеспечение надежного функционирования атомных энергетических установок, а с другой – разработка методов обоснованной пролонгации их ресурса. Безопасность атомных энергетических установок и ресурс их работы в значительной степени определяются используемыми конструкционными материалами. Современный уровень знаний показывает, что деградация первоначальных физико-механических свойств происходит вследствие изменений в структуре и составе материалов, как в результате облучения, так и вследствие термического старения при рабочих температурах реакторов. Создание конструкционных материалов для элементов ядерных и термоядерных реакторов, удовлетворяющих одновременно всем специфическим ядерно-физическим требованиям и жестким условиям эксплуатации в полях интенсивного реакторного облучения при повышенных термомеханических нагрузках и в коррозионных средах, представляет собой исключительно серьезную проблему. Наиболее усложняют выбор материалов процессы, возникающие при высоких флюенсах нейтронов и приводящие к таким явлениям, как радиационная ползучесть, вакансионное распухание и охрупчивание конструкционных материалов, проявляющиеся в различных интервалах температур облучения и повреждающих доз. Для окончательного выбора перспективных материалов для атомной энергетики жизненно необходимо знание механизмов взаимодействия быстрых нейтронов с веществом, возможность предсказания поведения материалов и оценка времени сохранения механических свойств.

Стратегия развития атомной энергетики России предполагает использование замкнутого топливного цикла. Соответственно, безальтернативной основой ее развития являются реакторы на быстрых нейтронах, которые позволяют почти в 100 раз повысить эффективность использования естественного урана и, тем самым, снять ограничения на развитие атомной энергетики со стороны природных ресурсов ядерного топлива. Однако экономически эффективная их эксплуатация требует нового поколения реакторных материалов, обеспечивающих уровень выгорания ядерного топлива более 16%. К настоящему времени на лучших отечественных реакторных сталях ЧС68 и ЭК164 в реакторе БН-600 достигнуты повреждающие дозы до ~90 *сна* (смещений на атом), в то время как по оценкам радиационная стойкость перспективных оболочек твэлов должна быть гарантирована до ~150 *сна*. Повышение ресурса материалов для тепловыделяющих сборок достигается оптимизацией состава и микроструктуры при их выплавке и последующем трубном переделе. Любые изменения технологических режимов требуют методик оценки состояния оболочечных труб как в исходном (необлучённом) состоянии, так и после эксплуатации в ядерных реакторах.

Свойства материалов во многом определяются их реальной структурой (микроструктурой), под которой в настоящее время понимается нарушение идеального кристаллического порядка из-за наличия точечных, протяженных и объемных дефектов, преципитации примесных атомов, наличия границ зерен, остаточных макро- и микронапряжений, кристаллографической текстуры. Микроструктура влияет практически на все основные физические свойства кристаллических материалов (включая радиационную стойкость и физико-механические характеристики), а зачастую их определяет. Уже

проведенные исследования облученных реакторных сталей показали, что под облучением в них развиваются сложные и, зачастую, конкурентные процессы – выпадают и растворяются примесные фазы, идет радиационная рекристаллизация, изменяются внутренние напряжения. Нужно признать, что многие детали этих процессов к настоящему времени поняты далеко не до конца, что затрудняет осознанный поиск решения задач создания радиационно-стойких сталей.

На сегодняшний день основным конструкционным материалом активной зоны реакторов на быстрых нейтронах являются обладающие ГЦК-структурой аустенитные стали. Однако при высокодозовом облучении они проявляют склонность к сильному вакансионному распуханию, жестко лимитирующему ресурс соответствующих деталей и узлов. Тем не менее, потенциал этих материалов не считается исчерпанным и в мире сохраняется высокий интерес к поиску дальнейших способов улучшения их свойств, поскольку эти стали технологичны, обладают хорошими механическими свойствами, а также большим запасом пластичности и вязкости. Для выяснения фундаментальных механизмов радиационных повреждений ГЦК-материалов в НМК ИФМ УрО РАН предпринято систематическое комплексное исследование механизмов радиационных повреждений в этих системах.

Основными методами исследования кристаллической структуры материалов активной зоны реактора являлись до последнего времени методы электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Однако для их проведения была необходима предварительная подготовка образцов из радиоактивных материалов, отработавших в зоне атомного реактора. Эта работа сопровождалась большими дозозатратами исследовательского персонала, что приводило к тому, что в мире, несмотря на важность проблемы, число научных центров, где ведутся такие исследования, весьма невелико. Одним из них является Нейтронный материаловедческий комплекс ИФМ УрО РАН. Благодаря развитию экспериментальной базы нейтронных дифрактометров и значительному прогрессу в области компьютерного математического анализа была создана уникальная возможность для получения информации о кристаллической и микроструктуре материалов, сравнимая или превосходящая по информативности традиционные методы. При этом следует отметить значительно сниженные требования к приготовлению образцов, вплоть до исследования готовых изделий, что соответственно снижает дозовую нагрузку на оперативный персонал.

Нашим основным методом исследования радиационных эффектов в сталях является именно структурная нейтронография, обладающая в этом смысле существенными достоинствами:

- большая глубина проникновения нейтронов в материалы, т.е. глубина сканирования исследуемого материала намного превышает возможности других методов, позволяя исследовать массивные образцы или даже готовые изделия;

- высокая чувствительность к легким элементам типа углерода и азота, содержание которых весьма критично для свойств стали;

- способность различать элементы с близкими атомными номерами, а также надежно определять наличие таких важных легирующих металлов как титан, марганец, имеющих ядерные амплитуды когерентного рассеяния нейтронов отрицательного знака по отношению к основным элементам железу, никелю и т.д.

- одновременно измеряются средняя по объему деформация решетки и микронапряжения в пределах зерен;
- определяется кристаллографическая анизотропия деформаций;
- в случае многофазного материала определяются напряжения для каждой фазы;
- одновременно с внутренними напряжениями могут быть определены текстура материала, средние размеры когерентно рассеивающих областей и фазовый состав.

Наши исследования были бы невозможны без синтеза материалов, изучения их механических свойств, применения других методов исследования. Поэтому они выполнялись в коллаборации с Лабораторией механических свойств и Лабораторией нанокомпозитных мультиферроиков ИФМ УрО РАН. Была разработана программа систематического изучения механизмов воздействия быстрых нейтронов на структуру материалов, процессов, происходящих в объеме образцов и их влияние на свойства конструкционных изделий. В рамках ее последовательно проводятся исследования радиационных эффектов в модельных ГЦК-материалах (чистом и слаболегированном никеле, железо-никелевых сплавах), в аустенитных реакторных сталях с различными типами старения (карбидным и интерметаллидным), а также в образцах сталей ЧС68 и ЭК164, вырезанных из реальных оболочек тепловыделяющих элементов после длительной эксплуатации в составе топливных сборок энергетического реактора на быстрых нейтронах БН-600.

Радиационные эффекты в чистом и слаболегированном никеле

Вследствие многокомпонентности состава реакторных аустенитных сталей, а также специальных технологических приемов при изготовлении этих сплавов в них могут присутствовать микровключения различных фаз (интерметаллидов, карбидов и т.д.), существенным образом влияющих на радиационное поведение материалов. Вместе с тем, очевидно, что значительную роль при этом должны играть события в собственно ГЦК-матрице, составляющей основу этих систем. С этой точки зрения чистый никель, обладающий ГЦК решеткой, близкой по параметрам и массам атомов к решеткам аустенитных реакторных сталей (многие из которых отличаются высоким содержанием никеля), является отличным модельным объектом для исследования именно «базовых», матричных радиационных эффектов, а также влияния на них селективного введения в матрицу небольших количеств различных примесей.

Именно поэтому мы выполнили исследования кристаллической структуры специально приготовленного образца, полученного из высокочистых монокристаллов никеля, после облучения быстрыми нейтронами до максимального флюенса $1 \cdot 10^{20}$ см$^{-2}$ (рисунок 1.1).

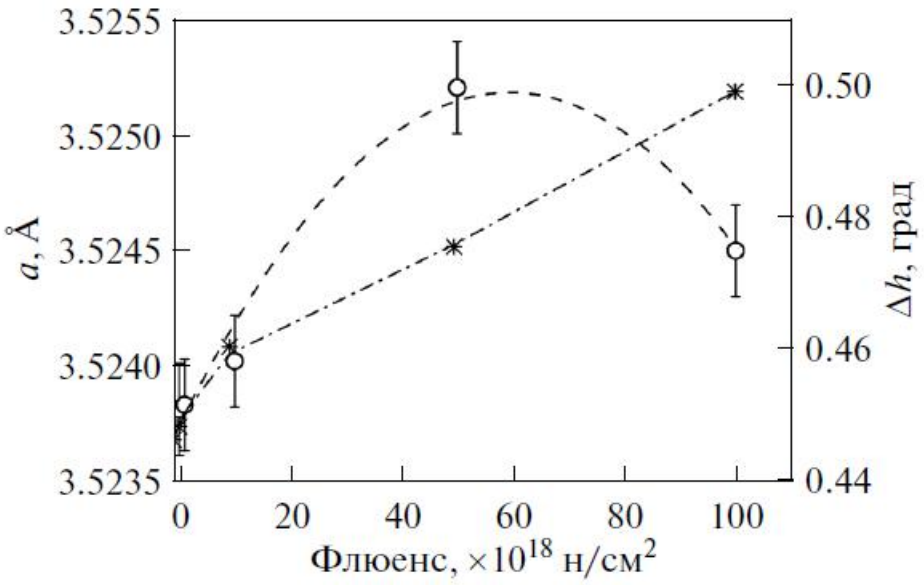


Рисунок 1.1 - Изменения параметра решетки Ni (кружки) и прироста полуширины рефлекса (311) (звезды) от флюенса быстрых нейтронов.

Как видно из рисунка 1.1, параметр решетки увеличивается вплоть до флюенса $5 \cdot 10^{19}$ $см^{-2}$, а затем начинает уменьшаться. Можно предположить, что увеличение параметра решетки на первом этапе обусловлено образованием в системе малоподвижных при температуре облучения вакансий и вакансионных кластеров. Отметим, что при этой температуре подвижность образующихся междоузлий очень высока, что обеспечивает их уход на стоки, а также частичную аннигиляцию с вакансиями. Второй этап характеризуется перекрытием каскадов, сопровождающимся ростом размеров вакансионных кластеров и интенсивным образованием вакансионных петель, что и ведет к уменьшению параметра решетки.

На начальной стадии облучения ширина и форма рефлексов на нейтронограммах изменяются очень мало. Эти результаты согласуются с теоретическими представлениями о дифракции рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах, согласно которым при незначительном количестве дефектов и их малой мощности они не оказывают влияние на ширины и форму рефлексов. Уменьшение параметра решетки при относительно высоких значениях флюенса указывает на возникновение в системе иного типа дефектов. Такое предположение подтверждается результатами малоуглового рассеяния тепловых нейтронов, выполненного на этих же образцах (рисунок 1.2).

Как видно из рисунка, эффект малоуглового рассеяния присутствует во всех исследованных образцах. Из анализа результатов установлено, что в объеме при облучении образуются вакансионные кластеры двух характерных размеров – (2.5 – 4) и ~7 нм. Размер выделений слабо зависит от флюенса быстрых нейтронов, а их плотность по порядку величины составляет 10^{22} и 10^{19} $м^{-3}$, соответственно, и увеличивается в 3–10 раз с ростом флюенса.

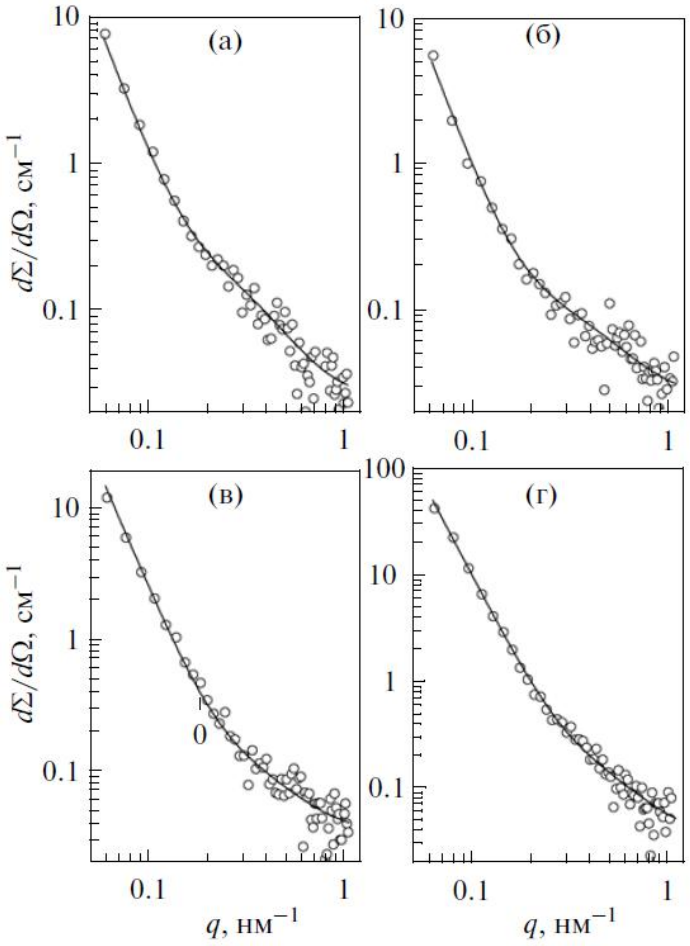


Рисунок 1.2 - Угловая зависимость сечений малоуглового рассеяния нейтронов на никеле, облученном быстрыми нейтронами.
Ф = 0 (а), $1\cdot10^{18}$ (б), $1\cdot10^{19}$ (в) и $1\cdot10^{20}$ (г) $см^{-2}$. Точки – экспериментальные значения, линии – модельный расчет.

Этот вывод подтверждают исследования методом позитронной аннигиляционной спектроскопии (выполнены в Лаборатории нанокомпозитных мультиферроиков), показавшие, что в процессе нейтронного облучения в никеле образуются вакансионные кластеры трехмерной конфигурации (ВК), концентрация которых растет с ростом дозы облучения. Их величина и количество не отражается на дифракционной картине при малых флюенсах. При флюенсах больших $1\cdot10^{19}$ $см^{-2}$ на нейтронограммах возникают диффузные максимумы в угловой области рефлексов, которые свидетельствуют об образовании кластеров дефектов, в общем, той же структуры, что и матрица. С ростом флюенса быстрых нейтронов интенсивности диффузных максимумов увеличиваются и одновременно уменьшаются их полуширины, что указывает на рост количества и размеров кластеров. Максимальные изменения наблюдаются при флюенсе $1\cdot10^{20}$ $см^{-2}$ (рисунок 1.3).

Зависимость полуширин рефлексов для исследованных образцов никеля от флюенса быстрых нейтронов приведена на рисунке 1.1. Результаты подгонки профилей экспериментальных нейтронограмм методом, реализованным в компьютерной программе FullProf [JuanRodriguez-Carvajal.FULLPROF-2K /LaboratoireLeonBrillouin (CEA-CNRS)] при анализе дифракционного профиля с использованием эталонной (приборной) функции угловой зависимости разрешения дифрактометра, подтверждают, что уширение рефлексов вызвано возникшими микронапряжениями в облученных образцах.

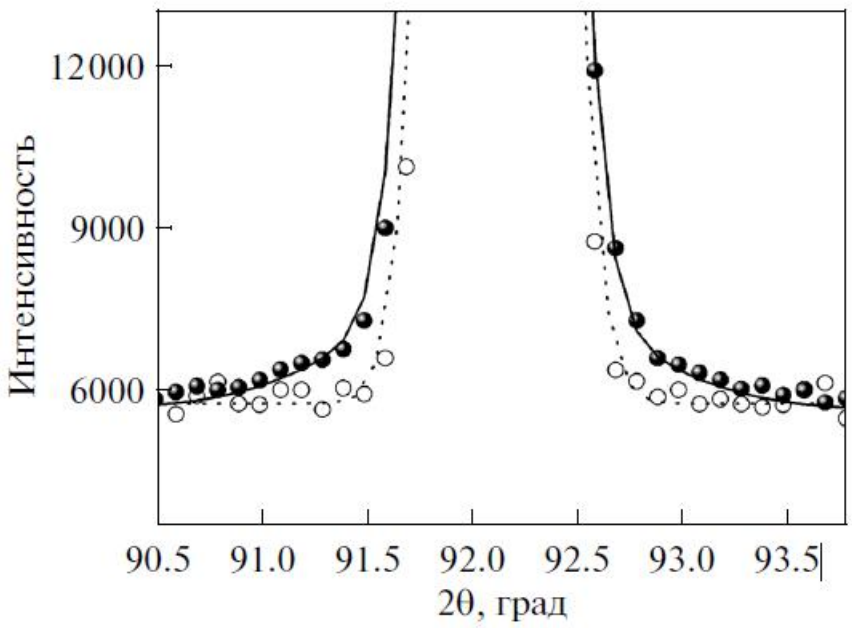


Рисунок 1.3 – Фрагмент рефлекса (311) необлученного и облученного Ф = 10^{20} $см^{-2}$ образца Ni.

Дальнейшие исследования (совместно с коллегами из Лаборатории нанокомпозитных мультиферроиков и из Лаборатории механических свойств ИФМ УрО РАН) изменений структурно-фазовых состояний и физико-механических свойств никеля, микролегированного бором и углеродом, в условиях радиационного (нейтроны и электроны) и деформационного воздействий показали, что наличие примесей весьма существенно сказывается на радиационно-индуцированных процессах в системе:

- При нейтронном облучении никеля, легированного углеродом, атомы последнего сдерживают накопление вакансионных дефектов. Вакансионные дефекты в никеле накапливаются в форме трехмерных вакансионных кластеров, которые создаются на стадии релаксации каскадов смещений. Примесные атомы углерода приводят к уменьшению плотности и размера кластеров. При дозе выше 10^{-3} сна происходит перекрытие каскадов смещений, в результате чего устанавливается квазистационарная концентрация вакансионных кластеров. При электронном облучении происходит накопление моновакансий без образования вакансионных кластеров. При облучении нейтронами вакансии локализуются в кластерах, а при облучении электронами вакансии гомогенно распределены.

- При облучении, как нейтронами, так и электронами никеля, микролегированного бором, выход бора из твердого раствора происходит предположительно за счет образования мигрирующих комплексов собственных межузельных атомов с атомами бора. При последующем изохронном отжиге за счет мигрируюших 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.

- Экспериментально обнаружен эффект сепарации радиационных дефектов в деформированном никеле, облученном электронами и нейтронами. Максимум эффекта наблюдается при степени деформации около 40 %.

- При отжигах и электронном облучении сплавов Ni–B и Ni-B-C выявлена корреляция между структурно-фазовыми изменениями и механическими свойствами. Облучение нейтронами и электронами вызывает радиационное упрочнение всех трех типов материалов и снижение характеристик пластичности. 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.

К процессам, протекающим под нейтронным облучением в ГЦК матрицах, относятся и явления, изученные нами ранее в сплаве $Fe_{64}Ni_{36}$. Нами было исследовано поведение микроискажений решетки, обусловленное возникновением вакансионных кластеров (ВК) при каскадообразующем нейтронном облучении и установлено, что возникающие в результате радиационно-индуцированных процессов вакансионные кластеры сохраняются при 340K и, по оценкам, их концентрация составляет около $3 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$, а размер около 4 нм. В процессе облучения в условиях перекрытия каскадов структура ВК меняется и уменьшается их вклад в параметр решетки и микронапряжения. Наблюдается анизотропия распределения микронапряжений при облучении нейтронами. В разных кристаллографических направлениях величины микроискажений различаются практически в 2 раза, уменьшаясь с увеличением флюенса быстрых нейтронов. Такая анизотропия обычно является свидетельством наличия дислокаций. Исследуемый сплав был подвергнут предварительному гомогенизирующему отжигу при 1100°C с последующей закалкой. Соответственно, можно утверждать, что исходные микронапряжения и дислокации носят закалочный характер. Максимальные напряжения распространяются вдоль направлений осей типа (h00). В облученных образцах $Fe_{64}Ni_{36}$ параллельно со снятием напряжений при росте флюенса мы наблюдали также уменьшение параметра решетки. Следует иметь в виду, что подвижность вакансий в данном сплаве при температуре облучения существенно выше, чем в чистом никеле. Это приводит к тому, что в отличие от чистого никеля интенсивное образование вакансионных кластеров и их рост начинаются с самых малых флюенсов.

Радиационные эффекты в железо-никелевых сплавах

В качестве второй модельной системы, помимо никеля, в период 2011-2015 годов нами изучались радиационные эффекты в ГЦК-сплаве $Fe_{62}Ni_{35}Ti_3$.

Эти исследования продолжили выполненные нами ранее эксперименты по изучению радиационных эффектов в сплаве $Fe_{64}Ni_{36}$, выявив ряд эффектов, в радиационном поведении сплава, обусловленных его легированием титаном.

Основное влияние на срок эксплуатации материалов в зоне реактора оказывает вакансионное распухание. Снизить этот эффект позволяет применение стареющих сталей и сплавов, в которых происходит радиационно-стимулированное образование когерентных частиц интерметаллидов. Как показывают экспериментальные данные, представленные в литературе, в том случае, когда в сплавах присутствует высокая концентрация мелкодисперсных выделений, когерентных матрице, распухание удается уменьшить в несколько раз по сравнению с аналогичными сталями и сплавами, не содержащими выделений. При этом, в отличие от деформированных сталей, в стареющих сталях эффект выделений проявляется и при высоких дозах облучения (60 сна и выше). Однако механизм влияния выделений на накопление дефектов на сегодняшний день не вполне установлен.

Кроме того, в литературе отсутствуют данные по зависимости эффекта выделений от их типа, размера и плотности, а также условий облучения, в частности, температуры, дозы и др.

Целью наших исследований сплава состава $Fe_{62}Ni_{35}Ti_3$ было выяснение радиационно-индуцированных процессов в ГЦК-системе, содержащей микровключения интерметаллидов в виде фазы Ni_3Ti.

Приготовленный вакуумной плавкой сплав состава $Fe_{62}Ni_{35}Ti_3$ после нагрева в течение 30 минут при T = 1100°C был закален в воду со скоростью ~1000К/сек, затем состарен при температуре 650°C в течение получаса.

Из сравнения экспериментальных параметров решетки и теоретических оценок на основе ионных радиусов Fe, Ni, Ti было показано, что мы имеем твердый раствор Fe-Ni-Ti, однако не весь титан вошел в решетку. Действительно, на нейтронограмме присутствовали небольшие дополнительные широкие пики, причем их интенсивность увеличивалась в больших углах рассеяния. Качественно, согласно теории рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов неидеальными кристаллами, это указывает на возникновение выделений в объеме материала при старении. Угловые положения небольших дополнительных широких рефлексов свидетельствуют о выпадении разупорядоченой γ'- фазы Ni_3Ti, что согласуется с результатами сканирующей туннельной микроскопии. Выполненный нами анализ показал, что возникшее уширение линий в основной ГЦК-матрице $Fe_{62}Ni_{35}Ti_3$ обусловлено микронапряжениями, тогда как в γ′ - фазе Ni_3Ti рефлексы уширены вследствие малого размера этих частиц.

Нами установлено, что при облучении быстрыми нейтронами флюенсами $5\cdot10^{19}$ и $10\cdot10^{19}$ н/см^2 в ГЦК фазе параметр решетки уменьшается, а микронапряжения несколько увеличиваются. В то же время параметр γ′ - фазы Ni_3Ti почти не меняется, а размер областей когерентного рассеяния (ОКР) для выделений слегка увеличивается. При дальнейшем росте флюенса микронапряжения в ГЦК-фазе продолжают увеличиваться, а уменьшение параметра решетки сменяется ростом (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 - Параметры решетки(***a*** и ***a'***), величины микронапряжений (**Δd/d**) и размеров ОКР выделений ***L*** для γ (Fe-Ni-Ti) и γ′ (Ni_3Ti) фаз при разных флюенсах быстрых нейтронов

Ф		0	$5\cdot10^{19}$ н/см^2	$10\cdot10^{19}$ н/см^2	$50\cdot10^{19}$ н/см^2
ГЦК γ - фаза					
γ	***a***, Å	3.6089(3)	3.6027(3)	3.5599(4)	3.5975(4)
	Δd/d, 10^{-4}	4.4(3)	4.7(4)	4.9(6)	7.9(6)
γ′ - фаза (Ni_3Ti)					
γ′	***a'***, Å	3.557(1)	3.553(1)	3.552(2)	3.548(4)
	L, Å	128(2)	133(2)	137(3)	158(4)

Размеры выделений достаточно велики и выделившиеся частицы можно отнести к дефектам большой мощности (даже в необлученном состоянии), которые и создают микронапряжения в матрице. Результаты в таблице 1.1 показывают, что при облучении $Fe_{62}Ni_{35}Ti_3$ наблюдаются следующие конкурирующие процессы: создание пар Френкеля, как

описано ранее для чистого никеля, и уход титана из решетки матрицы. До флюенса $10 \cdot 10^{19}$ н/см^2 вклад в уменьшение параметра решетки из-за ухода титана из матрицы превалирует, тогда как при высоком флюенсе вклад радиационных дефектов становится большим и параметр решетки слегка увеличивается.

Существование двух типов дефектов проясняют эксперименты по изохронному отжигу образца $Fe_{62}Ni_{35}Ti_3$, облученного флюенсом $\Phi=10 \cdot 10^{19}$ н/см$^{-2}$. На рисунке 1.4 представлен фрагмент нейтронограмм с рефлексом (311) ГЦК матрицы и пиком, обусловленным выделением γ' - фазы Ni_3Ti.

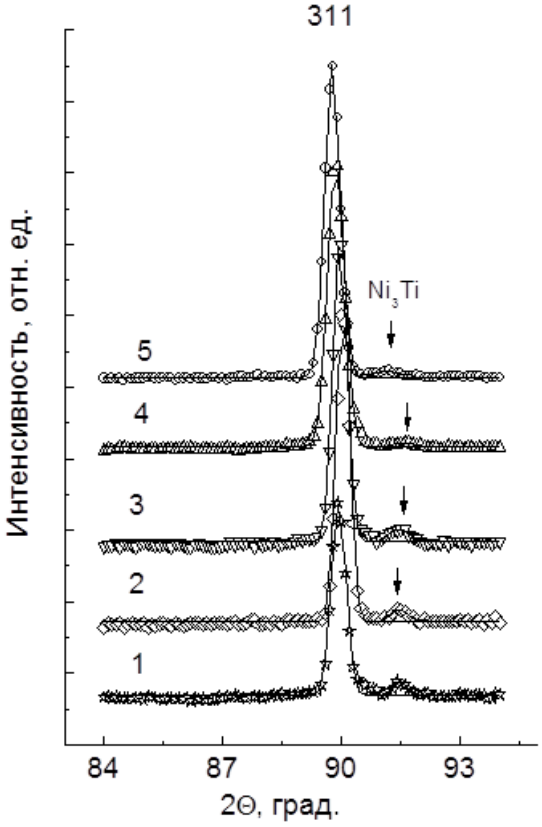


Рисунок 1.4 – Фрагмент нейтронограмм образца $Fe_{62}Ni_{35}Ti_3$, облученного флюенсом $\Phi=10 \cdot 10^{19}$ см^2 при разных температурах изохронного отжига, рефлексы (311) ГЦК матрицы и γ' - фазыNi_3Ti:
1 - 20 С,
2 – 500 С,
3 – 650 С,
4 – 800 С,
5 – 1100 С.

На рисунке 1.5 показано изменение параметра решетки с температурой отжига.

Из рисунков 1.4 – 1.5 видно, что до температуры 500°С интенсивность рефлекса γ' - фазы Ni_3Ti практически не изменяется, тогда как параметр решетки уменьшается, что говорит о том, что в этом температурном интервале отжигаются лишь радиационные дефекты. При более высоких температурах начинается уменьшение рефлекса γ' - фазы Ni_3Ti и рост параметра решетки, что соответствует уже разрушению микрочастиц и возврату титана в решетку, сопровождающемуся исчезновением микронапряжений.

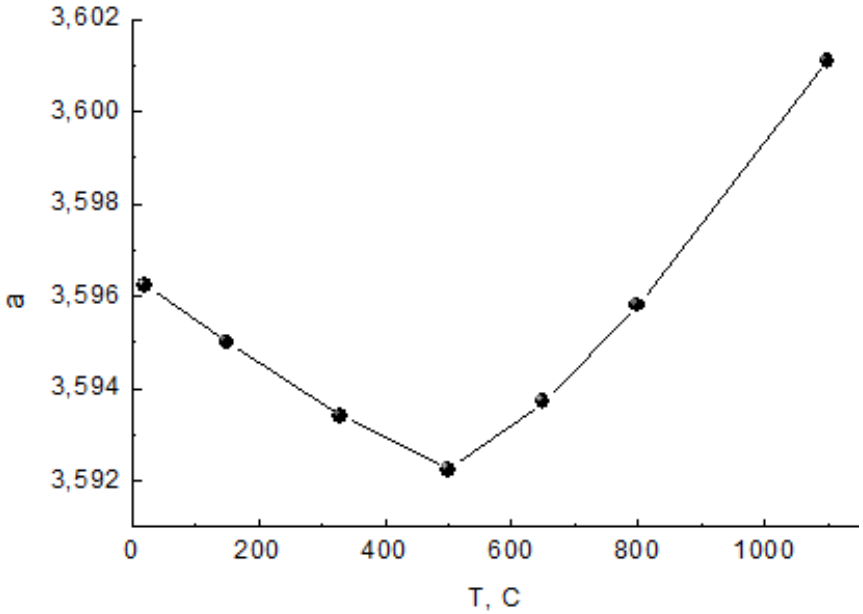


Рисунок 1.5 - Зависимость параметра решетки (***a)*** ГЦК фазы образца $Fe_{62}Ni_{35}Ti_3$, облученного флюенсом $Ф=10\cdot 10^{19}$ н/см$^{-2}$ от температуры изохронного отжига:
1 - 20 С;
2 – 500 С;
3 – 650 С;
4 – 800 С;
5 – 1100 С.

Как было установлено методом позитронной аннигиляционной спектроскопии (исследования выполнены в Лаборатории нанокомпозитных мультиферроиков ИФМ), вакансии в сплавах Fe-Ni и Fe-Ni-Ti существенно более подвижны, чем в чистом никеле и уже при комнатной температуре образуют трехмерные вакансионные кластеры.

Аустенитные стали с различным типом старения

Большое влияние на радиационную стойкость и механические свойства при работе материалов в зоне реактора оказывает не только состав материала, но и его предварительная термообработка. Для сравнительного исследования этих эффектов мы выбрали две аустенитные стали, состав которых приведен в таблицах 1.2 и 1.3. Важной составляющей состава образцов является концентрация углерода в решетке.

Сталь 40Х4Г18Ф2 (0.40C–18Mn–4Cr–2V) с карбидным типом старения.

Таблица 1.2 - Состав стареющей аустенитной стали 40Х4Г18Ф2 (в мас. %).

Сталь	C	Mn	Cr	V	Fe
40Х4Г18Ф2	0.45	18.5	4.5	1.4	Ост.

И сталь Н26Х5Т3 (26Ni–5Cr–3Ti) с интерметаллидным типом старения.

Таблица 1.3 -Состав стареющей аустенитной стали Н26Х5Т3 (мас. %)

Сталь	C	Ni	Mn	Cr	Ti	Fe
Н26Х5Т3	0.03	26.1	0.5	5.1	3.4	Ост.

Образцы из этих материалов предварительно гомогенизировали отжигом при температуре 1100°С с последующей закалкой, а затем старили, выдерживая при температурах 600°С и 700°С в течение 1, 6 и 12 часов.

Нейтронографические исследования процессов старения и радиационного разупорядочения показали, что для стали 40Х4Г18Ф2 (0.40C–18Mn–4Cr–2V) на нейтронограммах состаренных образцов наблюдалось диффузное рассеяние (рисунок 1.6).

При температуре старения 600°С в области структурных рефлексов ГЦК фазы возникли широкие диффузные максимумы. При температуре 700°С ширина возникших диффузных максимумов значительно уменьшились. Следует отметить также, что интенсивности этих максимумов для обеих температур старения возрастали с углом рассеяния или с ростом волнового вектора. В принципе, это указывает на возникновение искажений в объеме материала.

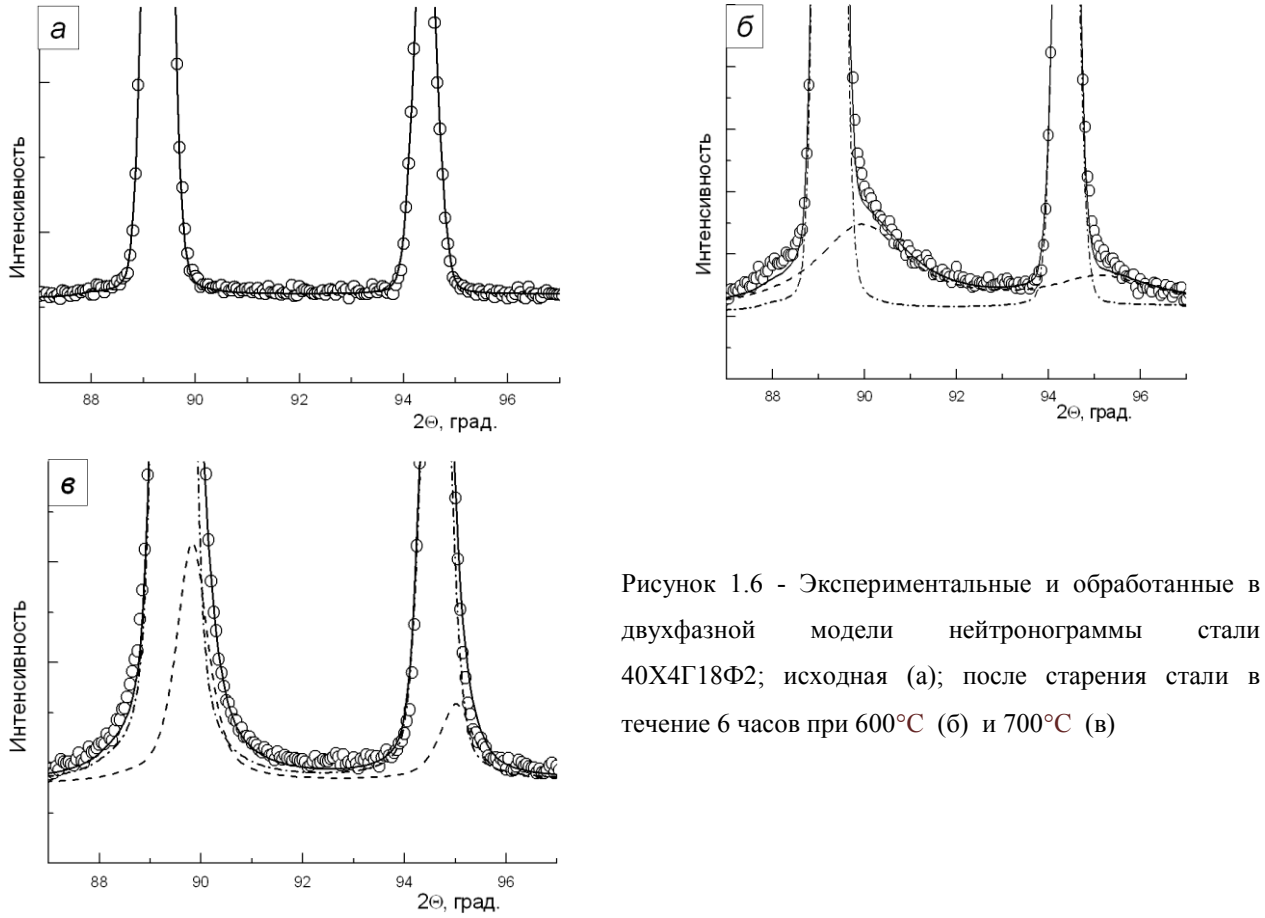


Рисунок 1.6 - Экспериментальные и обработанные в двухфазной модели нейтронограммы стали 40Х4Г18Ф2; исходная (а); после старения стали в течение 6 часов при 600°С (б) и 700°С (в)

Анализ формы и ширины основных рефлексов ГЦК матрицы и диффузного рассеяния показал, что в исходном закаленном образце 40Х4Г18Ф2 рефлексы несколько уширены по сравнению с инструментальной функцией разрешения. Мы нашли, что это уширение обусловлено наличием очень незначительных ($\Delta d/d = 1.0 \cdot 10^{-4}$) искажений в материале основной фазы, связанных с неоднородностью распределения атомов углерода и переходных металлов в решетке аустенита. Старение при температуре 600°С убирает эту неоднородность и, соответственно, снимает напряжения в основной матрице. Возникающие наряду с этим в небольшом количестве кластеры VC размером ~ 20÷45 Å находятся на достаточно большом расстоянии и обладают малой мощностью. Поэтому они практически не создают искажений в основной фазе. Иная картина наблюдается в процессе старения при 700°С. Выделение больших по размеру частиц VC (размером до 190 Å), т.е. дефектов большой мощности, создаёт значительные напряжения в исходной матрице и вызывает, наряду с ослаблением интенсивности рефлексов, их уширение.

Зависимость напряжений от времени старения при двух температурах (600 и 700°С) представлена на рисунке 1.7. Наибольший рост микроискажений происходит при

высокотемпературном старении (700°С, 1-6 ч), когда кластеры трансформируются в фазу VC (при этом Δd/d растет от $1{,}0\cdot10^{-4}$ до $9{,}1\cdot10^{-4}$). Размер карбидов ванадия достигает 180 Å. Дальнейшее увеличение времени старения до 12 ч приводит к перестариванию, что понижает величину микроискажений до $\Delta d/d = 7{,}2\cdot10^{-4}$.

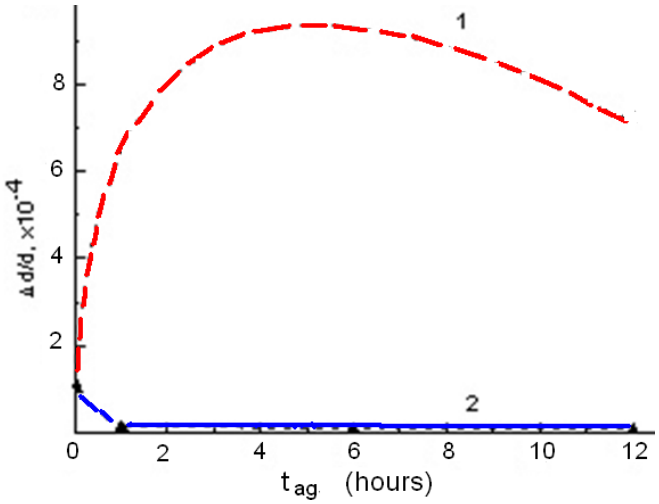


Рисунок 1.7 - Изменение микроискажений Δd/d решетки в зависимости от времени старения стали 40Х4Г18Ф2 при:
(1) – 700°С;
(2) - 600°С.

В облученных разными флюенсами быстрых нейтронов образцах нейтронограммы приобретают видимые изменения (рисунок 1.8).

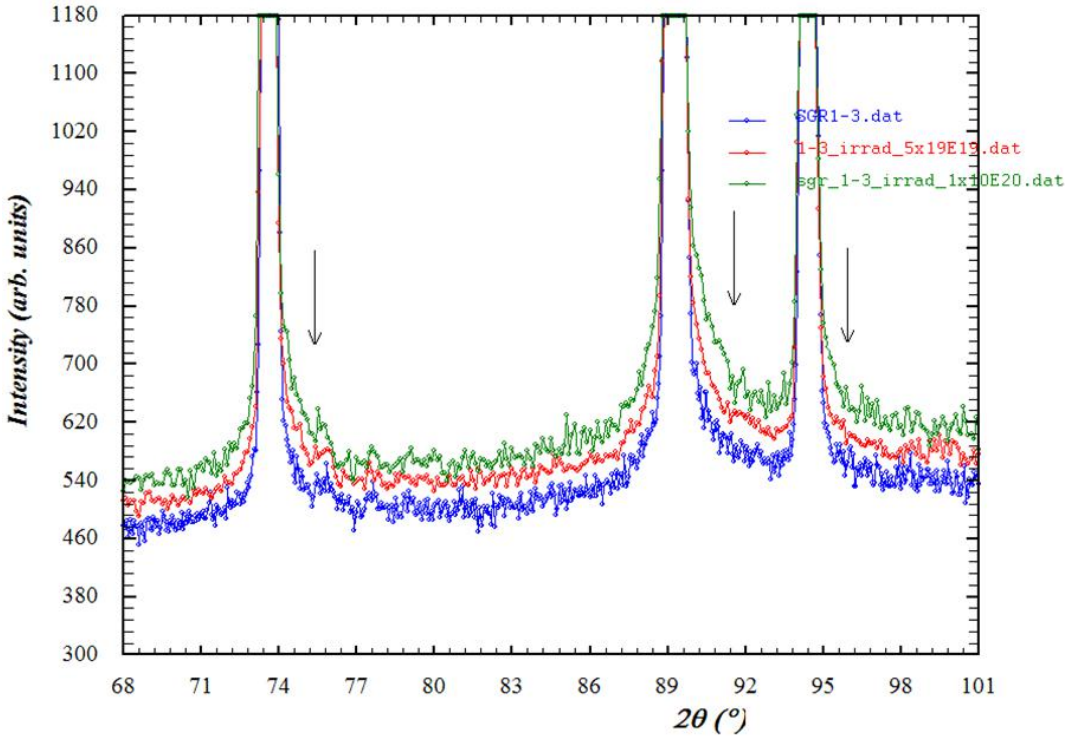


Рисунок 1.8 - Фрагменты нейтронограмм состаренного при 600°С в течение 1 часа образца 40Х4Г18Ф2 до и после облучения.

Определенные из нейтронограмм значения параметра решетки ***a***, коэффициента фактора Дебая-Валлера ***B,*** микроискажений *Δd/d* и размера областей когерентного рассеяния приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 - Структурные параметры исходных образцов стали 40Х4Г18Ф после нейтронного облучения

Старение	-			600С			700С		
Флюенс, 10^{19}	0	5	10	0	5	10	0	5	10
Параметр а, Å	3.6122	3.6113	3.6092	3.6136	3.6111	3.6103	3.6109	3.6104	3.6082
B, $Å^2$	0.285	0.568	0.422	0.468	0.632	0.659	0.502	0.687	0.817
$\Delta d/d$, 10^{-4}	2.9	1.99	3.69	0	0	1.95	7.97	7.38	9.81
L, Å	-	-	-	-	32.28	47.92	140.08	161.83	139.12

Из представленных результатов видно, что во всех образцах под облучением наблюдаются качественно похожие процессы. В частности, уменьшение параметров решетки. При этом имеет место заметное увеличение факторов Дебая - Валлера, что связано с возникновением статических смещений атомов в решетке. Основное уменьшение параметров решетки в углеродистых сталях мы связываем с уходом атомов углерода из решетки твердого раствора. На полученных нами нейтронограммах от облученных быстрыми нейтронами предварительно состаренных образцов стали 40Х4Г18Ф усматривается увеличение интенсивности диффузных максимумов на подложках основных рефлексов. По-видимому, по мере увеличения флюенса быстрых нейтронов углерод уходит из решетки с образованием мелкодисперсных выделений карбида ванадия, что и отражается на уменьшающемся параметре решетки. Что касается микронапряжений, то здесь происходит более сложный процесс. При флюенсе $5\cdot10^{19}$ $см^{-2}$ их величина в исходном образце и образце, состаренном при 700°С, слегка падает, а в образце, состаренном при 600°С, они еще не наблюдаются (как и до облучения в этом же образце). В то же время после облучения $Ф=10\cdot10^{19}$ $см^{-2}$ в исходном образце и состаренном при 700°С величины микронапряжений увеличиваются, а в образце, состаренном при 600°С они становятся наблюдаемыми. Возникновение микронапряжений обусловлено образованием в объеме материала мелкодисперсных выделений карбида ванадия. В исходном образце в явном виде диффузные пики еще не наблюдаются, т.к. размер выделений (~10-15 Å) и концентрация их весьма малы. В состаренном при 600°С образце после облучения флюенсом $5\cdot10^{19}$ $см^{-2}$ определяемый из ширины диффузных максимумов размер ОКР для выпадающих частиц составил ~32 Å. Но концентрация таких частиц, как и в исходном образце, невелика. Соответственно, согласно классификации по Кривоглазу, невелика и мощность таких дефектов, и они не сказываются на форме и ширинах линий. Наряду с этим радиационно – стимулированная диффузия делает более однородным распределение атомов твердого раствора, оставшихся в матрице, уменьшая тем самым величину микронапряжений, что мы и наблюдаем на эксперименте. Такой же процесс доупорядочения в основной матрице при облучении, который немного понижает или не увеличивает величину микронапряжений, мы видим и на образце, состаренном при 700°С. В то же время размер ОКР микрочастиц в состаренном при 700°С образце, как видно из таблицы 1.4, составляет ~ 140 Å, а такие дефекты обладают уже значительной мощностью. Это вызывает микронапряжения в объеме матрицы, что мы и наблюдаем на эксперименте. При дальнейшем увеличении флюенса во всех образцах увеличивается величина

микронапряжений. Это связано с увеличением объема карбида ванадия в образцах, т.к. мощность дефектов пропорциональна не просто размеру дефектов, но и их концентрации, а также с возникновением вакансионных кластеров и дислокационных петель. Некоторое уменьшение размера выделений после облучения $\Phi=5\cdot10^{19}$ $см^{-2}$ в состаренном при 700°С образце отражает, видимо, границу растворимости (или пороговую энергию), т.к. подобный факт наблюдается и в состаренном при 700°С образце при времени старения большем 6 часов (в нашем случае 12 часов).

Для стали Н26Х5Т3 (26Ni–5Cr–3Ti) с интерметаллидным типом старения наблюдается другая картина. На рисунке 1.9 для примера показаны полные нейтронограммы образцов стали Н26Х5Т3 для разных времен старения при Т=700°С.

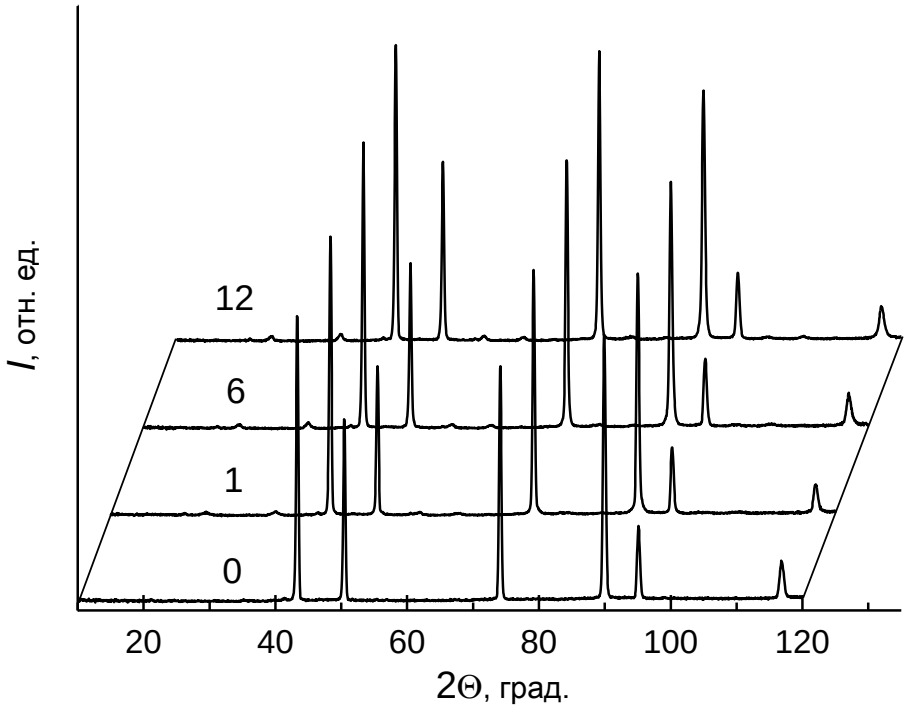


Рисунок 1.9 - Полные нейтронограммы стали Н26Х5Т3 после времени старения 0, 1, 6 и 12 часов при температуре 700^{o} С.

Из него можно усмотреть, что рефлексы основной γ - фазы и их интенсивности в процессе старения практически не изменяются. В то же время, при увеличении времени старения возникают небольшие широкие дополнительные рефлексы, интенсивность которых увеличивается со временем. Расчеты показывают, что эти рефлексы относятся к сверхструктурным линиям (100) и (110) кубической γ′ фазы Ni_3Ti (рисунок 1.10).

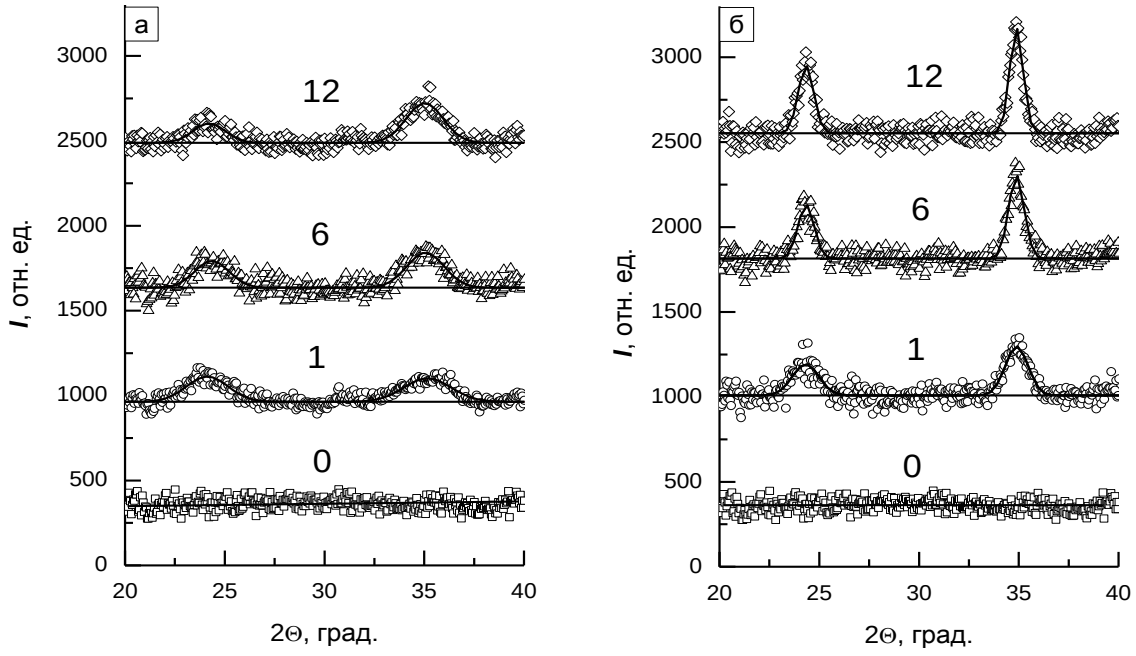


Рисунок 1.10 - Фрагменты нейтронограмм стали Н26Х5Т3 после 0, 1, 6 и 12 часов старения при температуре Т=600°С (а) и Т=700°С (б).

Ширины пиков выделившейся фазы значительно больше инструментальных ширин, или ширин эталонов. Наш анализ показал, что в основной матрице возникшее уширение обусловлено микронапряжениями, тогда как в γ′ - Ni_3Ti рефлексы уширены вследствие малого размера. Старение при 600°С снимает существующие в исходном образце микронапряжения. При этом размер выделившихся частиц γ′ фазы Ni_3Ti изменяется незначительно. Это связано с увеличением однородности в основном объеме (рисунок 1.11). Возникающие наряду с этим небольшие количества микрочастиц Ni_3Ti малого размера ~30÷35 Å находятся на достаточно большом расстоянии и обладают малой мощностью. Поэтому они практически не влияют на ширину линий основной фазы при всех временах старения при Т=600°С. Иная картина наблюдается в процессе старения в течение 6 и 12 часов при 700°С. Размер частиц увеличивается до 127 Å (в 2 раза, а объем ~ r^3 почти на порядок). Теперь уже эти частицы можно отнести к дефектам большой мощности, и поэтому они создают значительные напряжения. Процессы, происходящие при старении, отражаются и на параметрах решетки. Старение при 600 и 700^{0}С приводит к уменьшению параметра решетки аустенита, при этом изменение параметра близки при обеих температурах. Уменьшение связано, в основном, с выходом титана из матричного твердого раствора Fe-Ni-Ti в интерметаллидную фазу Ni_3Ti. При этом стоит отметить, что, во-первых, максимальное количество Ni_3Ti образуется в течение первого часа, во-вторых, количество фазы Ni_3Ti примерно одинаково при обеих температурах старения.

На нейтронограммах, полученных на образцах стали Н26Х5Т3 после облучения быстрыми нейтронами также присутствуют видимые изменения (пример на рисунке 1.12). На них наблюдается увеличение интенсивности фона, изменение углового положения рефлексов и понижение интенсивности рефлексов в больших углах рассеяния, которое характерно при увеличении амплитуды статических смещений атомов решетки из законных узлов. Также наблюдаются дополнительные рефлексы, соответствующие γ′-фазе Ni_3Ti.

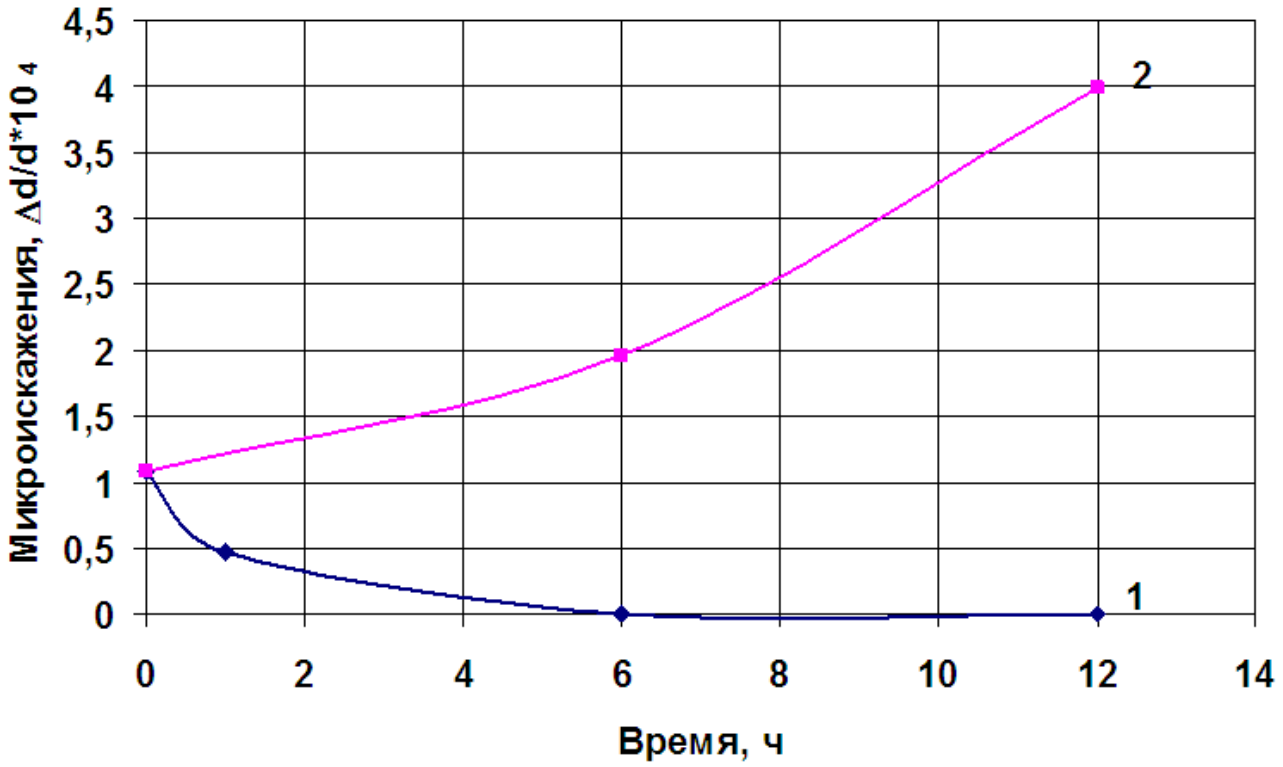


Рисунок 1.11 - Изменениемикроискажений$\Delta d/d*10^4$ решетки аустенита стали Н26Х5Т3 в зависимости от времени старения при 600^0С (1) и 700^0С (2).

Прецизионный анализ изменений ширины и положения рефлексов на нейтронограммах мы, как и выше, выполнили с использованием метода Ритвелда, используя двухфазную модель. Структурные параметры обеих фаз при этом варьировались независимо. Результаты анализа представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 - Структурные параметры γ-твердого раствора и γ′ -фазы Ni_3Ti в зависимости от времени старения и нейтронного облучения флюенсом 10^{19} н/см^2.

Время, час.		0		1		6		12	
Флюенс, 10^{19} см$^{-2}$		0	1	0	1	0	1	0	1
Температура старения 600°С									
γ	***a***, Å	3.5930	3.5884	3.5892	3.5851	3.5883	3.5853	3.5882	3.5841
	Δd/d, 10^{-4}	1.09	1.51	0.47	2.60	0.0	1.66	0.0	1.83
	Δ***a***, Å		0.0056		0.0040		0.0030		0.0041
γ′	***L***, Å			30.33	33.36	30.82	38.92	35.25	46.49
Температура старения 700°С									
γ	***a***, Å	3.5930		3.5897	3.5845	3.5892		3.5876	3.5833
	Δd/d, 10^{-4}	1.09		0	2.49	1.96		3.99	4.06
	Δ***a***, Å				0.0052				0.0043
γ′	***L***, Å			62.92	52.16	118.29		126.92	105.47

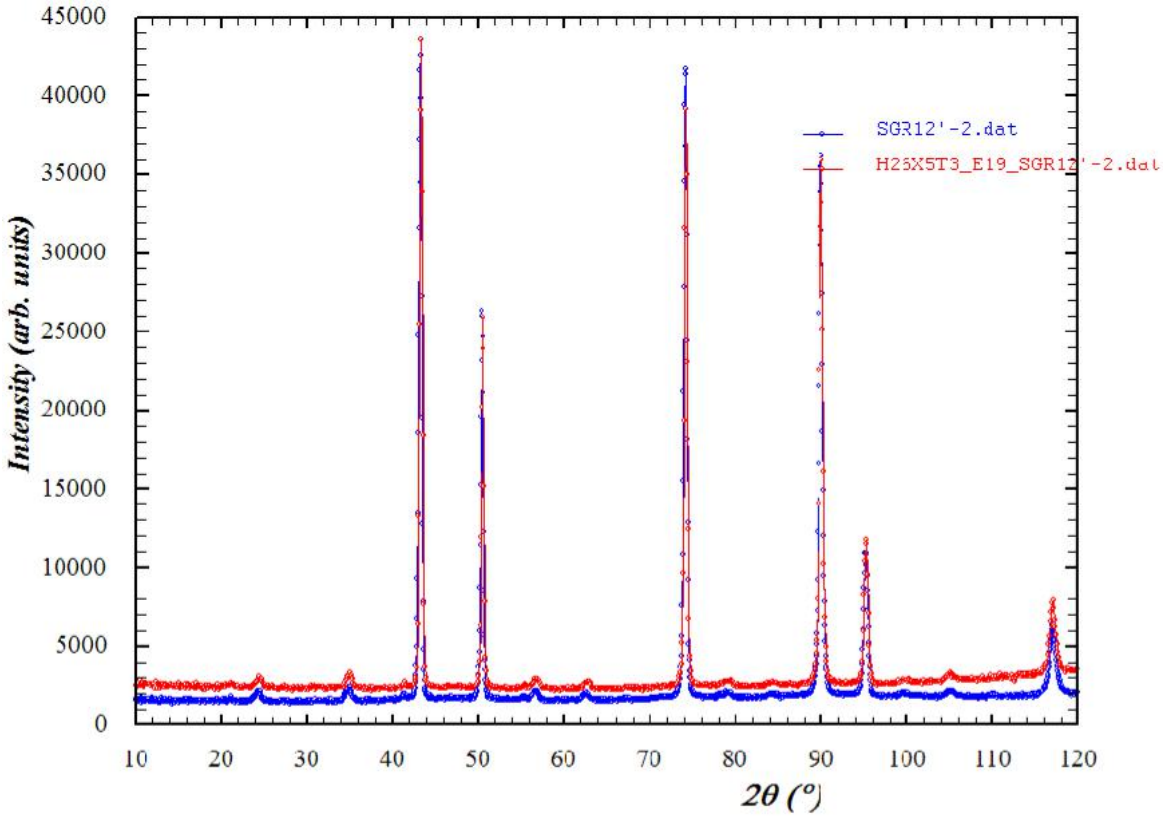


Рисунок 1.12 - Нейтронограммы образца стали H26X5T3, состаренного при 700С в течение 12 часов до и после облучения флюенсом $1 \cdot 10^{19}$ см$^{-2}$.

Таким образом, с помощью метода нейтронной дифракции нам удалось зафиксировать в обоих типах стареющих сталей два конкурентных процесса, проявляющихся при облучении образцов этих материалов быстрыми нейтронами.

Один – это радиационно-стимулированная релаксация микронапряжений, возникших в материале в результате выпадения микровключений карбидных или интерметаллидных фаз в процессе искусственного старения, предшествовавшего облучению образцов. Второй, альтернативный процесс – это создание радиационных дефектов в виде вакансионных кластеров и дислокационных петель, что вызывает рост микроискажений решетки. Важно отметить, что температура облучения в этих экспериментах (в баке реактора ИВВ-2М) составляла всего 80°С, что обеспечило низкую термическую подвижность атомов замещения. При наличии больших исходных внутренних напряжений при малых флюенсах преобладал первый процесс. При больших флюенсах преобладающим являлся процесс создания радиационных дефектов, приводящих к возникновению дополнительных микронапряжений в образцах. Отметим, что при всех процессах, как при старении, так и облучении быстрыми нейтронами эволюция микронапряжений зависит от типа выделяющихся частиц и их концентрации.

Радиационные эффекты в реакторной аустенитной стали Х16Н15М3Т1, облученной быстрыми нейтронами

Изучение радиационно-индуцированных процессов в стареющих аустенитных сталях было продолжено в экспериментах с образцами реальной реакторной конструкционной стали Х16Н15М3Т1. Образцы стали Х16Н15М3Т1 с различной подготовкой (после закалки от 1100°С и отжига при 450°С; после закалки и старения при 600°С и 700°С в течение 1, 6 и

12 ч) были облучены быстрыми нейтронами в канале реактора ИВВ-2М при температуре ~80°С флюенсом Ф=$12 \cdot 10^{19}$ $см^{-2}$ и исследованы методом нейтронно-дифракционного анализа.

На нейтронограммах всех образцов до облучения наблюдались только пики ГЦК твердого раствора. Однако профильный анализ обнаружил небольшое уширение рефлексов. На рисунке 1.13 показан экспериментальный профиль рефлекса (311) и теоретический профиль исходного закаленного (принимаемого за эталон) образца. Видно, что экспериментальный рефлекс уширен и возникли «крылья», т.е. изменилась форма пика. Такие изменения, согласно теории рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов, указывают на существование микронапряжений в объеме образца.

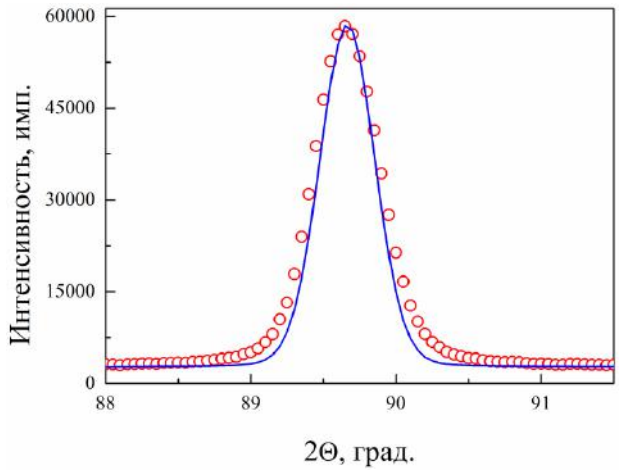


Рисунок 1.13 - Рефлекс (311) образца Х16Н15М3Т1. Красные кружки – эксперимент, синяя линия – теоретический расчет эталона.

Анализ полученных экспериментальных нейтронограмм показал, что с увеличением времени старения при двух температурах 600°С и 700°С уменьшается параметр решетки и микронапряжения аустенита по сравнению с исходным (закаленным) состоянием (рисунок 1.15).

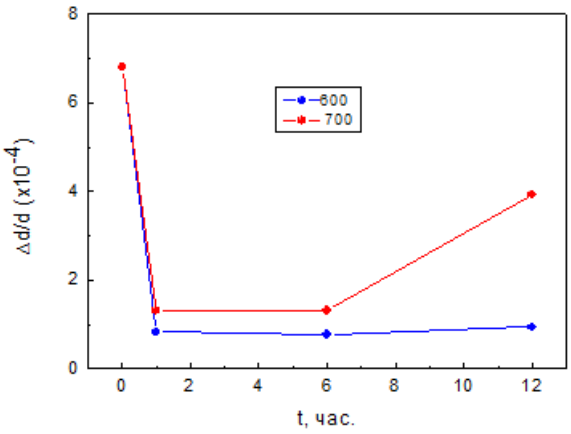


Рисунок 1.15 - Зависимость микроискажений в сталиХ16N15M3T1 от времени старения при температурах 600 и 700° С.

На этих образцах мы дополнительно изучили анизотропию распределения микронапряжений в кристаллах (Таблица 1.6). В исходном образце наблюдаются закалочные микронапряжения, которые максимальны в направлении (200). При обеих температурах старения максимальное снятие напряжений происходит в течение 1 часа. С увеличением времени старения до 6 часов дальнейшие изменения незначительны, но после 12 часов

наблюдается некоторый рост внутренних микронапряжений, больший для температуры 700°С. Анизотропия напряжений при этом сохраняется.

Таблица 1.6 - Значения Δd/d в состаренной при 600 и 700^0С стали Х16Н15М3Т1, определенные по разным дифракционным линиям.

	$\Delta d/d, 10^{-4}$			
	111/222	200/400	220	311
Время, час.	*Температура старения 600°С*			
0	4.5912	10.2545	4.5912	6.4891
1	0	1.0676	0	0.3906
6	0	0.9826	0	0.3604
12	0	1.1957	0	0.4378
	Температура старения 700°С			
0	4.5912	10.2545	4.5912	6.4891
1	0	1.6541	0	0.626
6	0	1.6673	0	0.6077
12	0	4.9947	0	1.8189

Таким образом, в исходном образце наблюдается, с одной стороны, однофазный твердый ГЦК раствор, а с другой стороны, анизотропное уширение рефлексов. По-видимому, это означает полное растворение легирующих атомов в решетке железа и образование дислокационной структуры, вызывающей это анизотропное уширение. При температурной обработке дислокации разрушаются, что приводит к сужению рефлексов и, соответственно, понижению или исчезновению внутренних микронапряжений. Уход титана из решетки маловероятен, т.к. по оценке выход титана (1%) из узлов должен приводить к падению параметра решетки примерно на 0.005 Å, тогда как эксперимент дает максимум 0.0015 Å, т.е. величину в три раза меньше.

Иная картина наблюдается при облучении быстрыми нейтронами. На нейтронограммах всех образцов наблюдается увеличение интенсивности фона, изменение углового положения рефлексов и понижение интенсивности рефлексов в больших углах рассеяния, которое характерно при увеличении амплитуды статических смещений атомов решетки из законных узлов. Однако в отличие от обогащенных титаном образцов стали Н26Х5Т3, мы не наблюдаем каких-либо дополнительных рефлексов (рисунок 1.15).

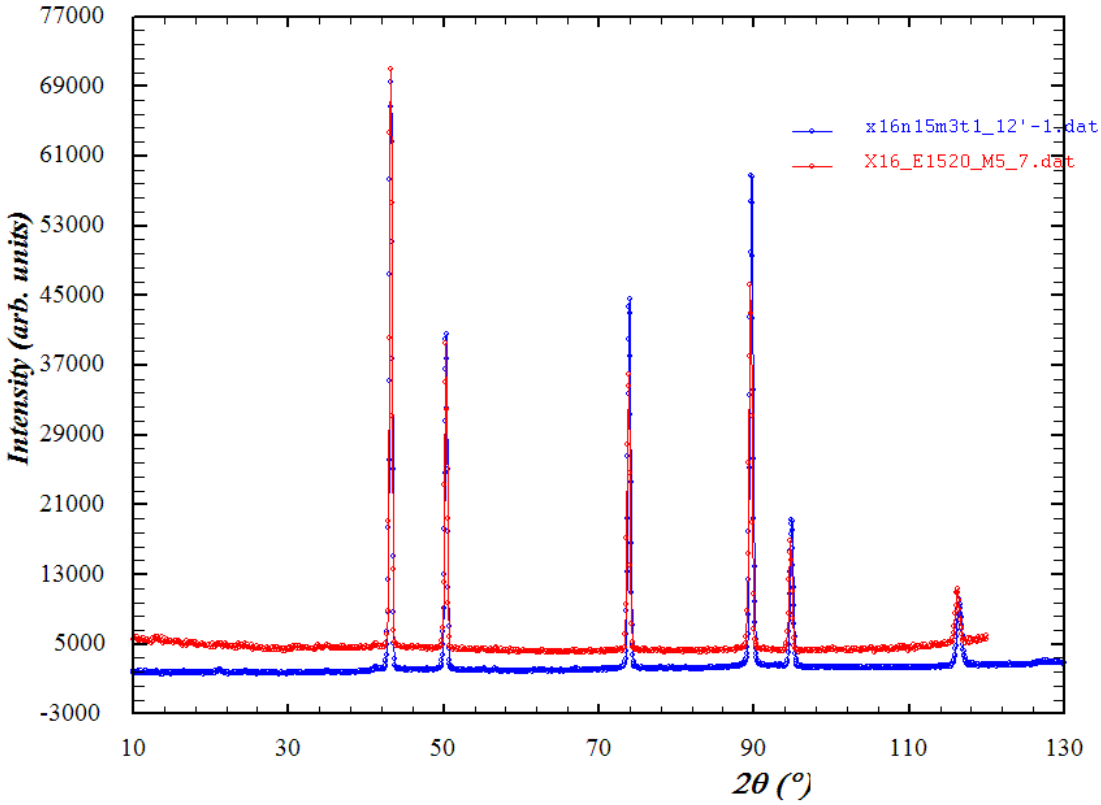


Рисунок 1.15 - Нейтронограммы состаренного при 700°С в течение 12 часов образца Х16Н15М3Т1 до (синяя линия) и после (красная линия) облучения.

Мы обнаружили, что при облучении исходного образца стали Х16Н15М3Т1 флюенсом $1.2 \cdot 10^{20}$ н/см^2 параметр решетки уменьшился. В нашем случае, дополнительное уменьшение параметра решетки возможно также связано с процессами выпадения под облучением из твердого раствора наночастиц Ni_3Ti, эффектом, обнаруженном в сталях, обогащённых титаном, и обусловленным тем, что атомы титана имеют больший размер, чем атомы железа. На нейтронограмме образца Х16Н15М3Т1, облученного высоким флюенсом $1.2 \cdot 10^{20}$ н/см^2, наблюдается небольшое уширение рефлексов. Угловая зависимость уширения рефлексов указывает на то, что оно вызвано возникновением микронапряжений в объеме образца, источником которых могут быть как формирующиеся дислокационные петли, так и выпавшие наночастицы.

На нейтронограммах облученных образцов мы наблюдаем также увеличение изотропного фона по сравнению с состаренными образцами. Это увеличение фона, по-видимому, связано с возникновением радиационных дефектов. В нашем случае одним из типов радиационных дефектов являются некоррелированные статические смещения атомов из своих законных мест в ячейке. Согласно теории рассеяния нейтронов, проявлением таких дефектов является уменьшение интенсивности рефлексов в дальних углах, аналогичное связанному с тепловыми колебаниями атомов. И действительно, при обработке нейтронограмм облученных образцов лучшее согласие между расчетом и экспериментом достигается при увеличении факторов Дебая – Валера (таблица 1.7). Его величина есть сумма вкладов тепловых колебаний и статических смещений атомов в решетке.

Таблица 1.7 - Структурные параметры твердого раствора Х16Н15М3Т1 от времени старения и облучения быстрыми нейтронами.

Время, час.	0		1		6		12	
Флюенс (10^{20} см$^{-2}$)	0	1.2	0	1.2	0	1.2	0	1.2
Температура старения 600^{o}C								
a, Å	3.60121	3.59713	3.60019	3.59650	3.60029	3.59748	3.59985	3.59872
Δd/d (10^{-4})	5.87	4.45	0.0	1.28	0.0	2.45	0.0	2.24
B, Å^2	0.39(1)	0.58(2)	0.35(1)	0.58(2)	0.29(1)	0.56(2)	0.31(1)	0.66(2)
Δ***a***, Å		0.00408		0.00369		0.00281		0.00113
Температура старения 700^{o}C								
a, Å	3.60121	3.59713	3.60064	3.59789	3.59955	3.59612	3.59985	3.59920
Δd/d (10^{-4})	5.87	4.45	0.35	1.55	0.31	1.34	0.0	0.83
B, Å^2	0.39(1]	0.58(2)	0.33(1)	1.00(3)	0.32(1)	0.35(3)	0.33(1)	1.04(2)
Δ***a***, Å		0.00408		0.00275		0.00353		0.00065

Таким образом, можно предположить два процесса, происходящих в облученных образцах стали Х16Н15М3Т1. Первый – это уход большого по размерам атома внедрения (титана) из матрицы для образования γ′-фазы (Ni_3Ti), о чем свидетельствует уменьшение параметра решетки ГЦК-матрицы. Второй – образование вакансионных кластеров и вакансионных петель при нейтронном облучении. При этом обратим внимание на высокую скорость падения параметра решетки с флюенсом в стали Х16Н15М3Т1, отличающейся малым содержанием титана, хотя при старении этот параметр почти не изменяется (с точностью до 3 знака). Отсюда можно предположить, что все эти изменения параметра и его скорость обусловлены тем, что при облучении эффекту ухода атомов титана из решетки сопутствуют процессы формирования радиационных дефектов или «радиационно-стимулированные процессы разупорядочения», которых нет при термическом старении.

Такие фазовые превращения сказываются на структурном состоянии образцов, вызывая (увеличивая) или снимая (уменьшая) микронапряжения в объеме материала. В данном случае во всех образцах Х16Н15М3Т1 с начальными незначительными микроискажениями мы видим возрастание их величин с ростом флюенса во всем исследованном интервале, в отличие от систем 40Х4Г18Ф2, Н26Х5Т3 с достаточно большими исходными величинами внутренних напряжений, где при облучении небольшими флюенсами (до $5\cdot10^{19}$ см$^{-2}$) наблюдается частичное снятие напряжений и более явно проявляются два конкурирующих процесса. Один – это радиационно-стимулированная релаксация микронапряжений, которая происходит в результате диффузии атомов и аннигиляции дислокаций, и эта релаксация аналогична процессам диффузионного отжига при термическом воздействии. Этот процесс приводит к понижению микроискажений в материале. Второй, альтернативный процесс – это создание радиационных дефектов в виде точечных дефектов, их скоплений и кластеров, а также в виде дислокационных петель, что вызывает рост микроискажений решетки. При наличии больших внутренних напряжений при малых флюенсах преобладает радиационно-стимулированная диффузия, уменьшающая величину микронапряжений, что мы и наблюдаем на эксперименте. При больших флюенсах преобладающим является процесс создания радиационных дефектов, приводящих к возникновению дополнительных

микронапряжений в образцах. Отметим, что при всех процессах, как при старении, так и облучении быстрыми нейтронами эволюция микронапряжений зависит от типа выделяющихся частиц и их концентрации.

В настоящее время наиболее радиационно-нагруженные элементы быстрых реакторов типа БН-600 (например, оболочки ТВЭЛ) производятся из аустенитных сталей ЧС-68 и ЭК164 с ГЦК решеткой. Оболочечные трубы ТВЭЛов изготовляются методом волочения на последнем переделе и поэтому можно говорить, что они уже в исходном, необлученном состоянии находятся в напряженном состоянии. Проведенные нами ранее исследования эффектов нейтронного облучения в чистом никеле показали, что наличие в ГЦК-металле созданной с помощью механического деформирования системы дислокаций также способно оказывать воздействие на развитие в нем радиационных дефектов. Поэтому для изучения влияния собственно механической обработки аустенитных сталей на их поведение под нейтронным облучением наши исследования радиационного поведения стали Х16Н15М3Т1 были дополнены исследованиями специально приготовленных образцов со степенями холодной деформации 10%, 20%, 30% и 40%. Перед механической обработкой с целью получения однофазного аустенитного твердого раствора с ГЦК решеткой и снятия исходных напряжений образцы нагревались до 1100°С, выдерживались 2 часа и охлаждались в воде.

На необлученных образцах нейтронографические эксперименты проводились в кооперации с Лабораторией нейтронной физики ОИЯИ. Облучение быстрыми нейтронами (Е>0.1 МэВ) выполнялось в вертикальном канале исследовательского реактора ИВВ-2М при температуре ~80^{O}С.

Полученные экспериментальные нейтронограммы показали, что во всех образцах реализуются твердые растворы на основе железа с ГЦК структурой. Для примера на рисунке 1.16 приведена экспериментальная нейтронограмма исходного образца стали Х16Н15М3Т1.

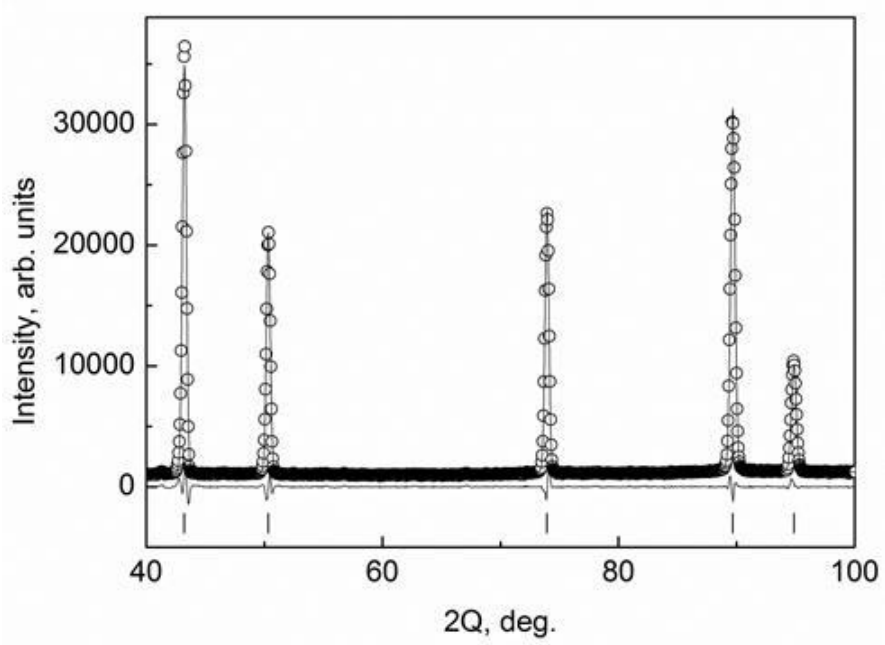


Рисунок 1.16 - Экспериментальная (кружки), расчетная (огибающая линия) и разностная (нижняя линия) нейтронограммы образца стали Х16Н15М3Т1. Штрихи внизу – угловые положения рефлексов.

При этом на деформированных образцах наблюдаются уширение рефлексов и изменение формы некоторых из них от гауссовой к лоренцевой (рисунок 1.17).

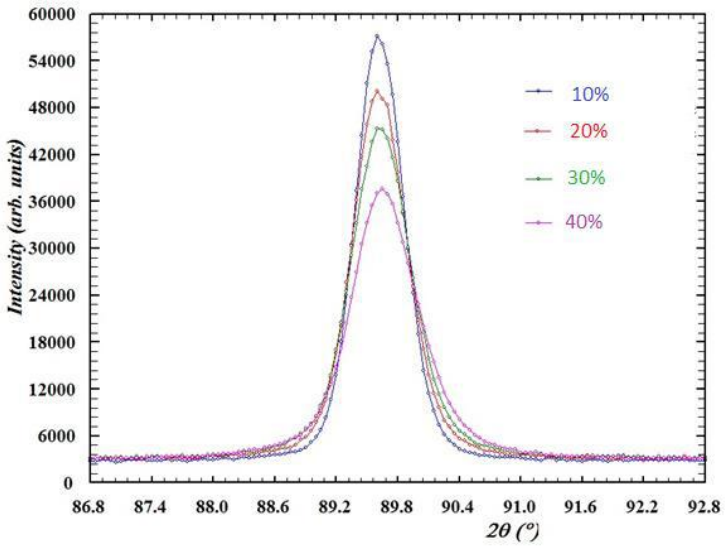


Рисунок 1.17 - Изменение формы дифракционного пика (311)

Анализ экспериментальных нейтронограмм показал, что после деформации уширение рефлексов оказалось весьма анизотропным. Максимально были уширены рефлексы типа (200), а минимально (111). Поэтому мы выполнили обработку нейтронограмм полнопрофильным методом с учетом анизотропии уширения. Было найдено, что уширение связано лишь с возникшими внутренними микронапряжениями, величины которых увеличивались с ростом деформации (рисунок 1.18). Таким образом, при анализе угловой зависимости уширения пиков для изучаемых образцов было выявлено заметное отклонение величины уширения рефлексов от монотонной зависимости, которое связано с различием микронапряжений в разных кристаллографических направлениях.

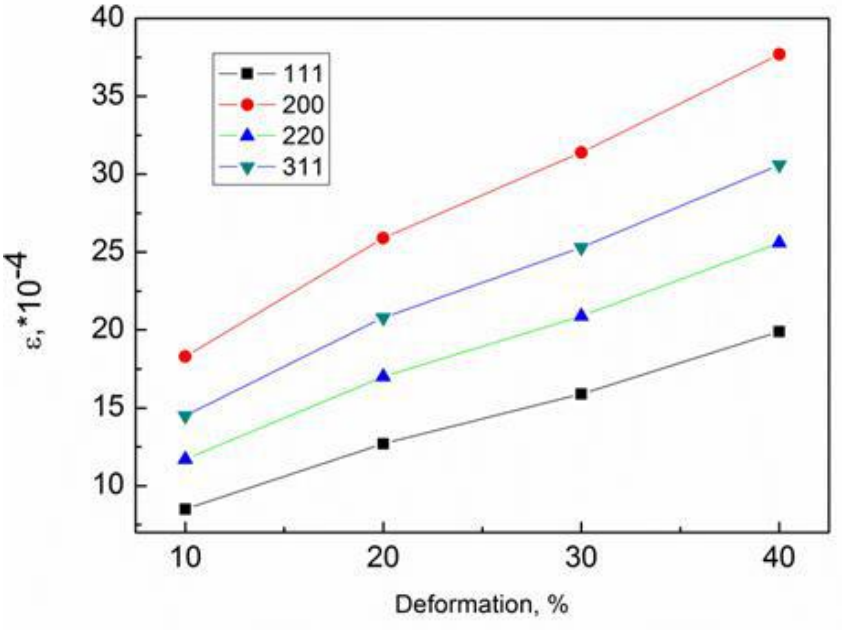


Рисунок 1.18 - Изменение микронапряжений с ростом деформации образцов стали Х16Н15М3Т1вдоль различных кристаллографических направлений.

Такая анизотропия уширения рефлексов (микронапряжений) отражает наличие дислокационной структуры в объеме материала. Оценить плотность дислокаций можно используя модифицированный метод Вильямсона-Холла (Williamson–Hall). Мы использовали его для извлечения данных о дислокациях с использованием нейтронов. Для этого необходимо построить зависимость квадрата величин полуширин рефлексов от суммы квадратов миллеровских индексов. Для примера на рисунке 1.19 показан результат

измерения $(\Delta K)^2/K^2$ от H^2 для образца со степенью деформации 10%. Здесь ΔK - уширениерефлексов в единицах величины вектора рассеяния, K – вектор рассеяния, $H^2 = (h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2)/(h^2+k^2+l^2)^2$ – так называемый фактор анизотропии.

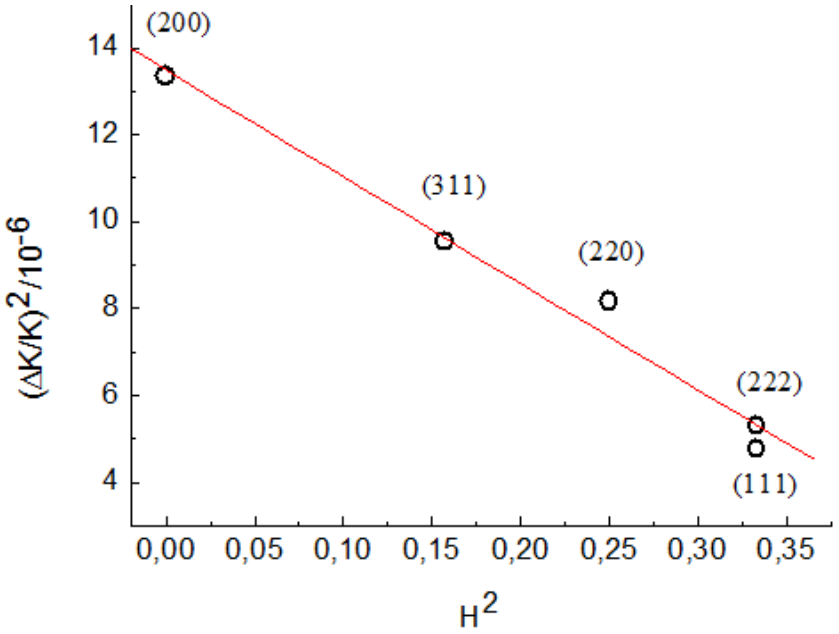


Рисунок 1.19 - Зависимость $(\Delta K)^2/K^2$ от H^2 для образца Х16Н15М3Т1 со степенью деформации 10%.

Используя значения коэффициентов линейной МНК подгонки (красная линия на рисунке) мы определили плотность дислокаций в объеме для всех четырех деформированных образцов. На рисунке 1.20 показана зависимость плотности дислокаций в исследуемых образцах от степени деформации. Видно, что плотность дислокаций растет с увеличением степени деформации. Для сравнения здесь же приведены данные, полученные на этих же образцах с использованием электронной микроскопии.

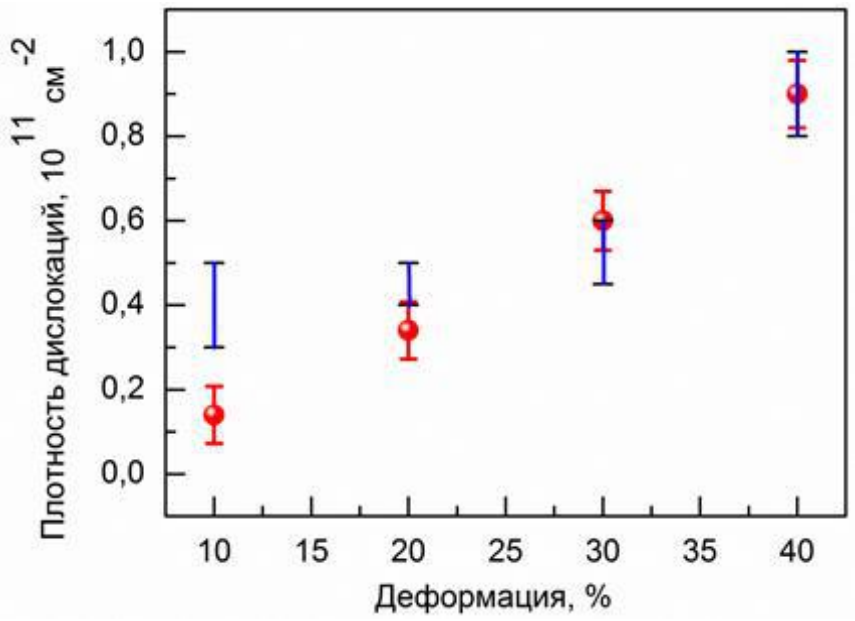


Рисунок 1.20 - Плотность дислокаций, полученная из данных нейтронографии (красные кружки) и из данных ЭМ (синие).

Исследование этих же образцов после облучения быстрыми нейтронами флюенсом $5 \cdot 10^{19}$ $см^{-2}$ показали, что характер зависимости микронапряжений от степени деформации и

сильная анизотропия микронапряжений вдоль различных кристаллографических направлений не изменяются, а только уменьшается их величина. Уменьшение микронапряжений хорошо видно на рисунке 1.21, где показаны зависимости усредненных величин микронапряжений от степени деформации необлученных и облученных образцов стали Х16Н15М3Т1.

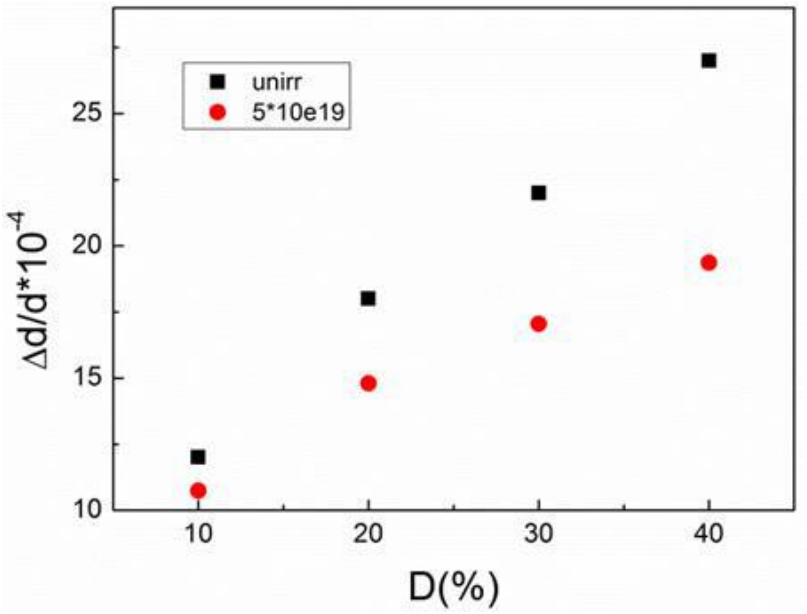


Рисунок 1.21 - Зависимость усредненных по объему микродеформаций в стали Х16Н15М3Т1 от степени деформации до и после облучения быстрыми нейтронами флюенсом $5 \cdot 10^{19}$ см$^{-2}$.

Отметим, что величина уменьшения микронапряжений тем больше, чем выше исходная степень деформации, и максимальна для образца с деформацией 40%. Релаксационные процессы в холоднодеформированных образцах чистых металлов после облучения быстрыми нейтронами - хорошо известный факт, и предполагается, что релаксация является частным случаем диффузии радиационных дефектов под влиянием существующего поля напряжений.

Анизотропное уширение брэгговских рефлексов на нейтронограммах после облучения быстрыми нейтронами, как и в случае исходных холодно - деформированных образцов, может быть интерпретировано с использованием модифицированного метода Вильямсона-Холла. На рисунке 1.22 показано изменение плотности дислокаций в необлученных образцах и образцах, облученных флюенсом быстрых нейтронов $5 \cdot 10^{19}$ н/см^2. Видно, что плотность дислокаций увеличивается с ростом степени деформации от 10% до 40% почти на порядок. Облучение быстрыми нейтронами понижает плотность дислокаций, причем более существенно в образцах с исходной большей степенью деформации. Т.о. при облучении наблюдаются сложные процессы: с одной стороны - увеличение количества дефектов, приводящих к росту параметров решетки, с другой стороны - уменьшение плотности дислокаций благодаря релаксационным процессам из-за радиационно-стимулированной диффузии.

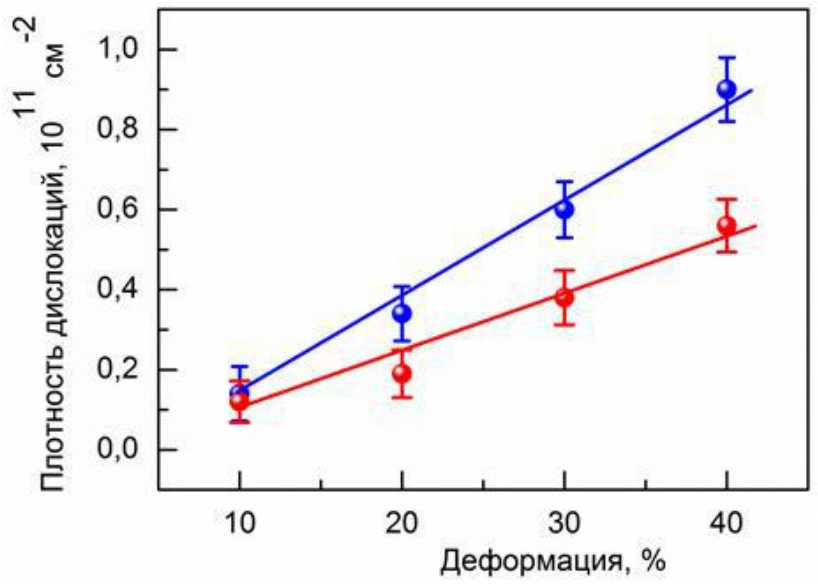


Рисунок 1.22 - Плотность дислокаций, полученная из данных нейтронографии на образцах стали до (синие кружки) и после облучения быстрыми нейтронами флюенсом $5 \cdot 10^{19}$ н/см^2 (красные).

Метод Вильямсона-Холла позволяет также сделать некоторые заключения о типе дислокаций (краевые или винтовые) и их соотношении в материале. Оказалось, что в необлученных образцах Х16Н15М3Т1 с увеличением степени деформации от 10% до 40% растет доля винтовых дислокаций примерно с 20% до 100%. После облучения это соотношение меняется и эксперимент показывает, что в этих же образцах доля винтовых и краевых дислокаций примерно одинакова, порядка 50%.

Сталь Х16Н15М3Т1 принадлежит к классу аустенитных сталей, легированных титаном. Для реакторных сталей было установлено, что наличие титана в твердом растворе, в принципе, приводит к понижению зарождения пор, но этот эффект нейтрализуется повышением скорости роста пор и значительно ослабляется при высоких температурах облучения. Весьма вероятно, что именно описанные выше конкурентные процессы и приводят к понижению эффективности легирования хром-никель-молибденовых сталей титаном при больших флюенсах нейтронного облучения.

В то же время известно, что легирование аустенитных сталей фосфором приводит к выделению в них фосфидов типа Me_2P, могущих играть роль прямых и косвенных стоков точечных дефектов, поскольку в их окрестности возникают поля микронапряжений, которые, в принципе, являются ловушками вакансий и междоузельных атомов, содействуя их рекомбинации и подавляя тем самым вакансионное распухание. Однако единое мнение по поводу механизма этого явления отсутствует. По-видимому, влияние фосфора на сдерживание распухания обусловлено несколькими причинами и зависит от температуры облучения, содержания фосфора, а также и других со-добавок, например титана. Существует также мнение, что стабильность и эффективность фосфидов может быть повышена за счет со-добавок титана. В настоящее время нами проводятся поиски подтверждения существования такого синергического эффекта.

С целью изучения особенностей формирования выделений в аустенитной стали Fe16Cr15Ni3Mo, ожидавшихся в результате легирования этой системы фосфором, были выполнены электронно-микроскопические исследования специально подготовленных образцов.

Заготовки из сталей Fe16Cr15Ni3Mo и Fe16Cr15Ni3Mo1Ti, выплавленные с добавками фосфора (0,005; 0,06 и 0,1 вс. %), были закалены на воздухе от 1100 °С (выдержка 20 мин),

чтобы сохранить большую часть фосфора в твердом растворе. Часть образцов была состарена при 400 °С в течение 24 часов, чтобы выделить фосфиды железа. Трансмиссионная электронная микроскопия образцов выполнялась на микроскопе JEM 200 - CX при ускоряющем напряжении 160 кВ. Для идентификации фаз использовались метод темных полей и микродифракция электронов.

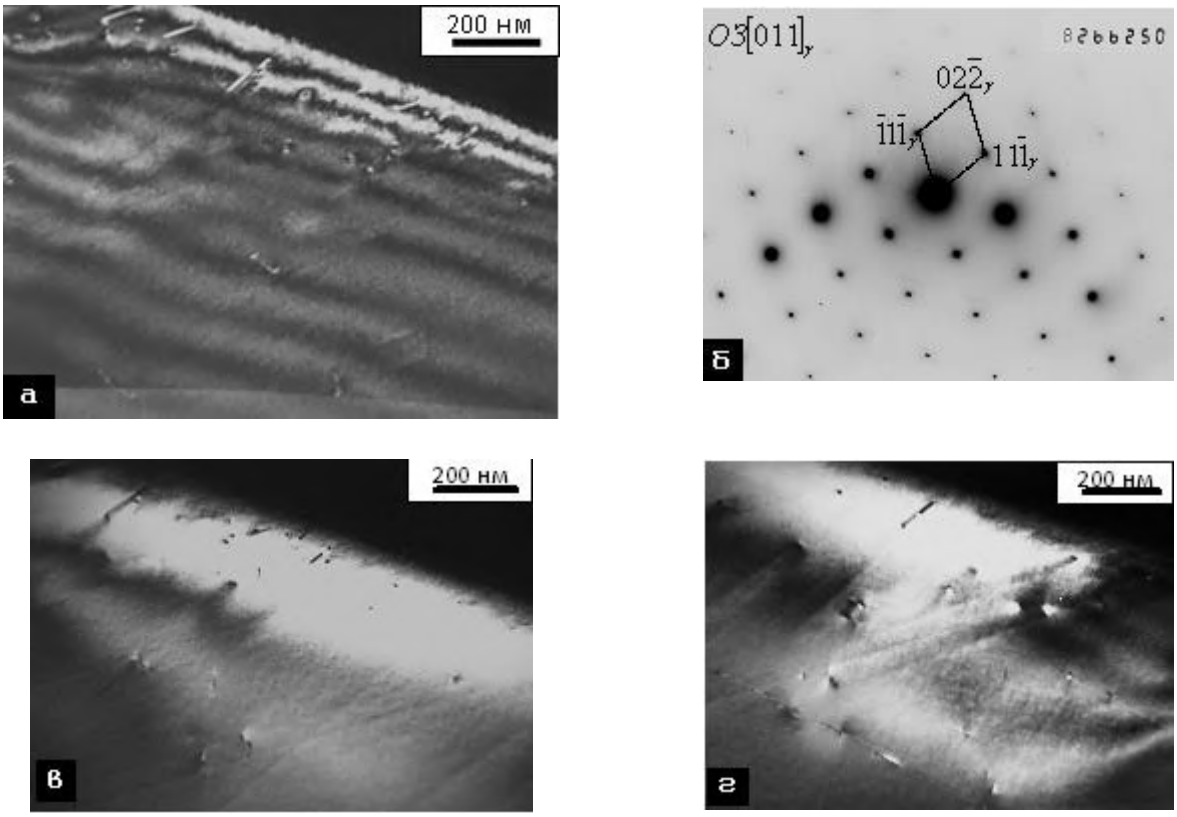
Было известно, что хотя растворимость фосфора в ОЦК (α) фазе железа при 500 °С составляет 0,25 %, в γ-фазе железа, как и в аустенитных сплавах на основе железа, растворимость фосфора гораздо меньше. Руководствуясь диаграммой Fe-P, можно было ожидать в наших образцах наличия двух фосфидов Fe_3P и Fe_2P. В нашем исследовании в исходном аустените (после закалки и длительного старения при 400°С) удалось выявить дисперсные игольчатые частицы (см. рисунок 1.23), которые, вероятнее всего, являются фосфидами железа. Эти частицы хорошо заметны на темнопольных изображениях в матричных рефлексах γ-фазы (см. рисунок 1.23 а,в,г). Однако количество дисперсных частиц в наших образцах оказалось столь небольшим, что получить сетку соответствующих рефлексов на электронограмме (рисунок 1.23 б) и определить решетку фосфидной фазы не удалось.

Отметим, что в работах по исследованию влияния фосфора на радиационную стойкость сталей, было зафиксировано выделение фосфидов железа (Fe_2P) иглоподобной формы на дислокационных петлях или на дислокациях в самих процессах облучения материалов нейтронами, ионами или электронами. Этот явление является целью наших дальнейших исследований.

Электронно-микроскопические исследования легированных фосфором образцов были дополнены нейтронно-дифракционными исследованиями.

Для нейтронографических исследований были подготовлены образцы аустенитной стали состава Fe16Cr15Ni3Mo1Ti с добавками фосфора (0.005, 0.06, 0.1) wp.%. После прокатки при 1050°С, отжига в течение 30 минут при 1100°С заготовки были закалены в воду. Образцы были вырезаны из заготовок в виде цилиндров диаметром 5.2 мм и высотой 40 мм. Нейтронографические исследования при комнатной температуре были проведены на нейтронном дифрактометре высокого разрешения Д7а, расположенном на горизонтальном канале исследовательского реактора ИВВ-2М. Уточнение структурных параметров было выполнено методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы Fullprof.

На рисунке 1.24 показананейтронограмма образца с максимальным содержанием фосфора.



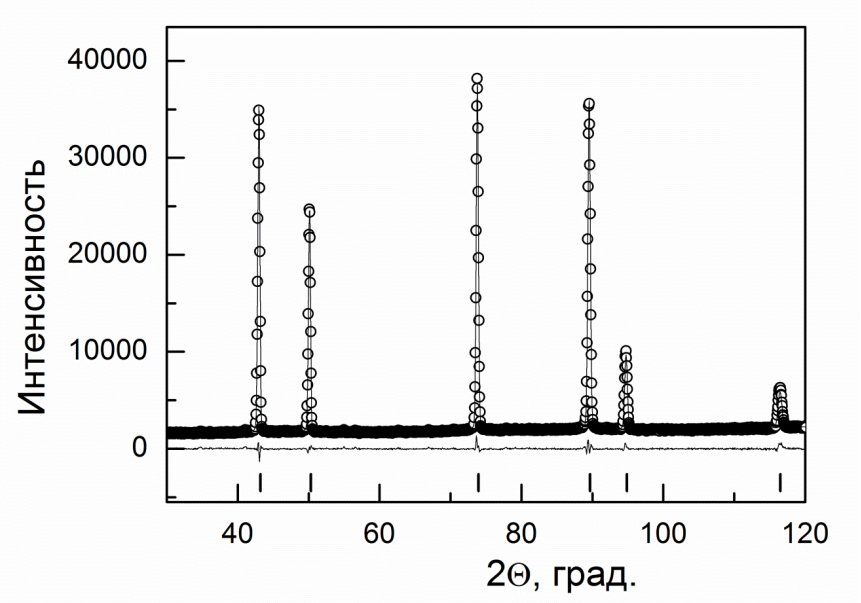
а - темнопольное изображение в рефлексе $(\bar{1}\bar{1}1)_\gamma$;

б - микродифракция и схема ее расшифровки;

в - темнопольное изображение в рефлексе $(\bar{2}00)_\gamma$;

г - темнопольное изображение в рефлексе $(200)_\gamma$.

Рисунок 1.23 - Структура сплава Fe-16Cr-15Ni-3Mo с 0,06 мас.% фосфора после закалки на воздухе от 1100 °С (выдержка 20 мин) и старения при 400 °С (выдержка 24 ч).



Кружки – экспериментальные данные, огибающая линия – расчетная, нижняя линия – разность между расчетом и экспериментом, штрихи – угловое положение рефлексов.

Рисунок 1.24 - Нейтронограмма образца №3 (0.1%P).

Набор рефлексов на всех нейтронограммах соответствует ГЦК структуре. Дополнительных рефлексов интенсивностью более 0.2% от интенсивности основных рефлексов не обнаружено. Для всех образцов установлено наличие текстуры, как следствие исходной термомеханической обработки и определены параметры решетки.

На рисунке 1.25 показана зависимость параметра решетки образцов от концентрации фосфора.

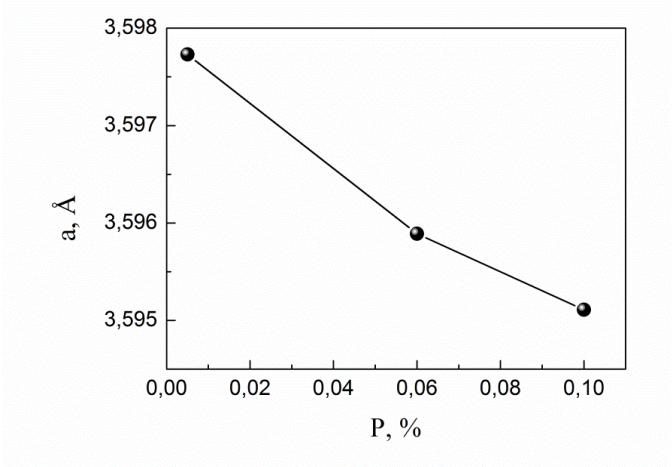


Рисунок 1.25 - Изменение параметра решетки образцов от концентрации фосфора

Видно, что с концентрацией фосфора наблюдается монотонное уменьшение параметра решетки. Величина параметра решетки связана с ионными радиусами материала образцов, приведенными в таблице 1.

Таблица 1.8 – Ионные радиусы элементов, входящих в состав стали Fe16Cr15Ni3Mo1Ti.

Ион	Fe	Cr	Ni	Mo	Ti	P
Радиус, Å	1.26	1.30	1.24	1.39	1.47	1.28

Отметим, что поскольку на эксперименте нет явно наблюдаемых рефлексов от посторонних фаз, то можно сделать вывод, что количество таких выделений невелико и они являются мелкодисперсными.

Радиационные эффекты в промышленных аустенитных реакторных сталях

Размещение Нейтронного материаловедческого комплекса ИФМ УрО РАН на площадке Института реакторных материалов в непосредственном соседстве с Белоярской атомной электростанцией создало уникальные возможности для исследования реакторных материалов после реальной эксплуатации в реакторе БН-600. Такие работы проводятся сотрудниками ИФМ в содружестве с коллегами из ИРМ и БАЭС и являются естественным продолжением описанных выше исследований по изучению фундаментальных основ радиационно-индуцированных процессов в реакторных сталях.

С использованием метода нейтронной дифракции высокого разрешения мы провели исследования структурного состояния трех образцов аустенитной стали ЧС68, вырезанных из оболочечных трубок ТВЭЛов, используемых в реакторе БАЭС, произведенных на разных заводах (МСЗ и ПНТЗ). Элементный состав материала отображен в Таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Химический состав образцов оболочечных трубок ТВЭЛов.

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

Ниже мы покажем, что нейтронографические методы дают возможность весьма детальной аттестации структурного состояния этих материалов.

Выяснилось, что набор рефлексов на нейтронограммах всех образцов соответствует ГЦК-структуре. Расчеты показали, что параметры решетки для образцов №1 и №2 близки между собой, ***a***=3.5896(2) Å и ***a***=3.5893(2) Å, соответственно, а параметр образца №3 немного меньше ***a***=3.5881(2) Å. Обращает внимание соотношение интенсивностей рефлексов на всех нейтронограммах, отличное от соотношений для порошковой нейтронограммы. Это указывает на наличие текстуры в трубках, что неудивительно, т.к. они были получены волочением. Мы выполнили расчет коэффициентов текстуры $TC_{h_i k_i l_i}$ по традиционной формуле:

$$\mathrm{TC}_{h_i k_i l_i} = \frac{\dfrac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)}}{\dfrac{1}{n}\sum_{j=1}^{n}\dfrac{I(h_j k_j l_j)}{I_0(h_j k_j l_j)}} \qquad (1)$$

где $I(h_i k_i l_i)$ и $I_0(h_i k_i l_i)$ – интенсивности рефлексов от исследуемых образцов и от порошкового стандарта (в нашем случае Fe), соответственно; n – общее число рефлексов, используемое в расчете $TC_{h_i k_i l_i}$. В нашем случае n = 6, поскольку мы на эксперименте наблюдаем рефлексы (111), (200), (220), (311), (222) и (400). Значение $TC_{h_i k_i l_i} > 1$ указывает на существование

преимущественной ориентации. Так как на эксперименте нейтроны рассеиваются от плоскостей параллельных оси вертикально установленной трубки, то величина $TC_{h_i k_i l_i}$> 1 позволяет сделать вывод о преимущественной текстуре соответствующих плоскостей зерен также параллельных аксиальной оси трубки. Теоретический предел максимального значения коэффициента текстуры равен $TC_{h_i k_i l_i}$= 6. Полученные нами результаты расчета текстуры показаны в таблице 1.10.

Таблица 1.10 - Коэффициенты текстуры для разных образцов.

№ образца	$TC_{(111)}$	$TC_{(200)}$	$TC_{(220)}$	$TC_{(311)}$	$TC_{(222)}$	$TC_{(400)}$
1	0.26	1.16	2.67	0.60	0.16	1.14
2	0.14	0.65	1.63	0.36	0.15	0.80
3	0.43	1.28	2.37	0.82	0.38	1.40

Видно, что во всех образцах наблюдается разориентация зерен (различные коэффициенты текстуры для разных плоскостей), причем максимальные величины коэффициента текстуры характерны для плоскостей (220). Этот вывод может быть важен, т.к. известно о влиянии анизотропии на физические (жаропрочность и механические) свойства сталей. Также мы наблюдаем различие в величинах $TC_{h_i k_i l_i}$ для всех образцов, хотя, как выше отмечено, параметры решетки близки.

Второй особенностью экспериментальных нейтронограмм исследуемых образцов является уширение рефлексов по отношению к инструментальным (эталонным) ширинам линий. Для демонстрации этого на рисунке 1.26 показан экспериментальный профиль рефлекса (220) на нейтронограмме образца №1 и расчетный профиль с эталонной формой и шириной.

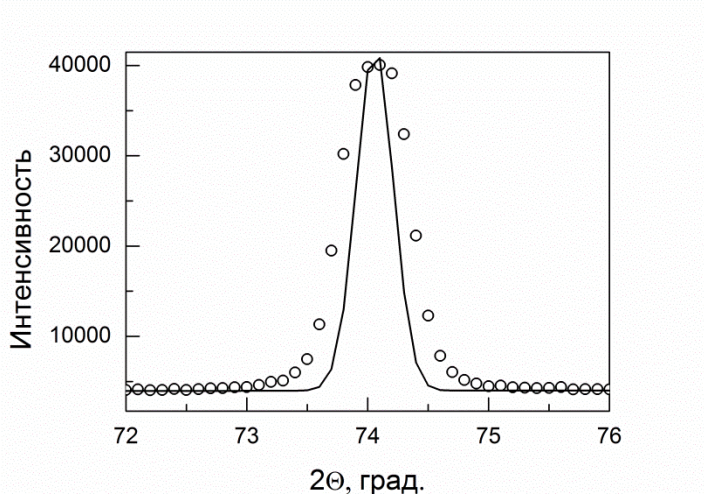
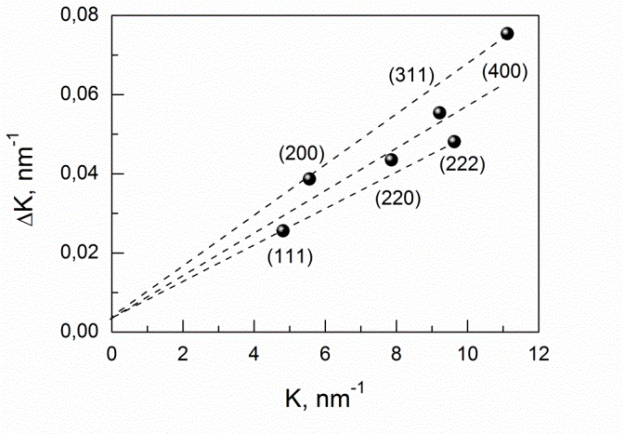


Рисунок 1.26 - Экспериментальный (кружки) и эталонный рефлекс (220) образца №1.

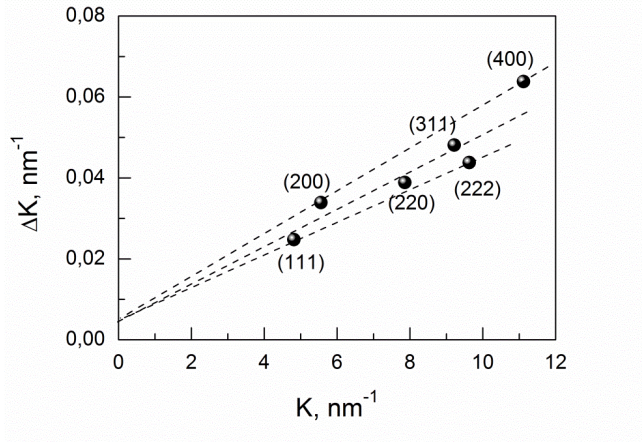
Очевидны большие различия, как в ширине, так и в форме линии, ставшей в образце более лоренцевой. Такие изменения, согласно теории рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов, могут быть связаны с уменьшением ОКР или возникновением микронапряжений в материале. Для разделения причины уширения рефлексов была построена стандартная

кривая Вильямса-Холла зависимости ΔK от K для всех трех образцов №1, №2 и №3 (рисунок 1.27).

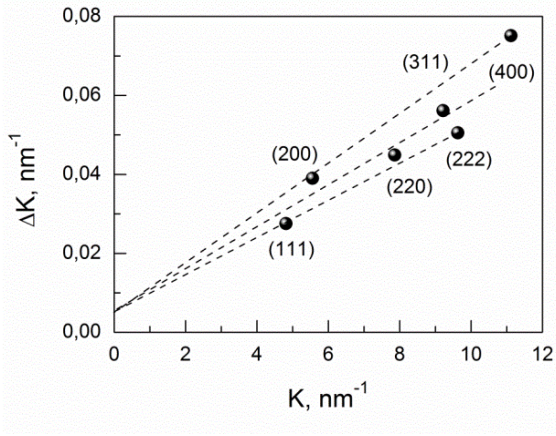
На всех трех качественно подобных картинках усматривается немонотонная зависимость полуширин линий от вектора рассеяния. Небольшая отсечка на оси $y=\Delta K$ при $K=0$ указывает на ограниченный размер областей когерентного (ОКР) рассеяния в материале. Оценка дает значение размера ОКР порядка 200 нм. Немонотонность уширения рефлексов свидетельствует об анизотропии распределения микронапряжений в кристаллической решетке.



(1)



(2)



(3)

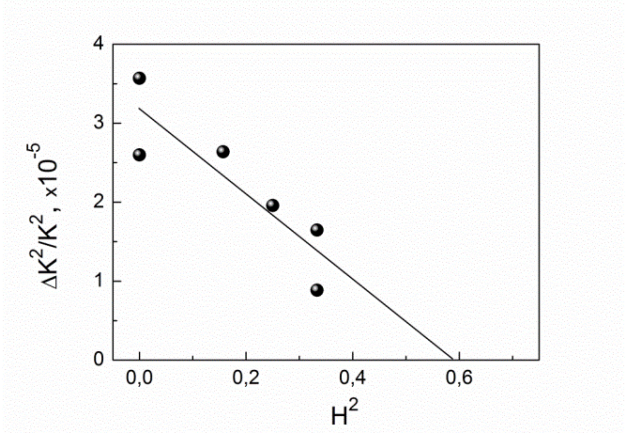
Рисунок 1.27 – Зависимости ΔK от K для образцов №1-3.

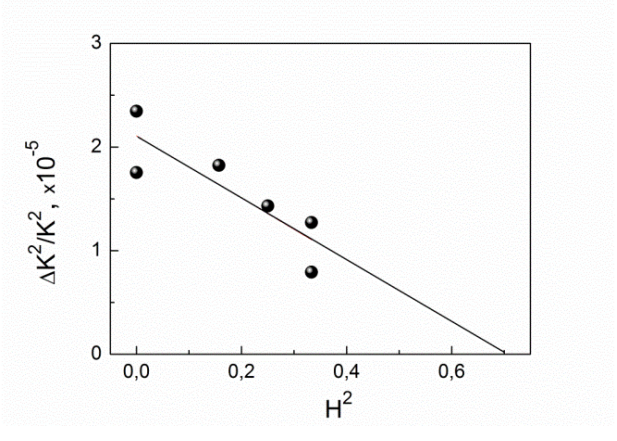
Для определения микронапряжений мы использовали возможности программы FullProf, которая позволяет анализировать полный профиль нейтронограмм с учетом анизотропии уширения рефлексов и уточнять величины микронапряжений вдоль различных кристаллографических направлений. В таблице 1.11 приведены полученные таким образом данные по микронапряжениям для всех трех образцов.

Таблица 1.11 - Величины микродеформаций образцов стали ЧС68 вдоль кристаллографических направлений.

	N1	N2	N3
(hkl)	$\Delta d/d,10^{-4}$	$\Delta d/d,10^{-4}$	$\Delta d/d,10^{-4}$
111	28.1	26.4	30.42
200	38.6	34.1	39.7
220	31.1	28.6	33.0
311	34.1	30.7	35.6
222	28.1	26.5	30.4
400	38.6	34.1	39.7
$<\Delta d/d\cdot 10^4>$	33.1(4)	30.1(5)	34.8(5)

Как можно видеть из таблицы, максимальные микродеформации возникают в направлениях типа (200), несколько меньшие в (220) и минимальные в (111). Подобные эффекты типичны для ГЦК-материалов с внутренними напряжениями из-за присутствия дислокаций. Следуя вышеизложенному, рассчитаем, какое количество дислокаций создает эти эффекты. На рисунке 1.28 показаны экспериментальные зависимости $[(\Delta K)^2 - (0.9/L)^2]/K^2$ от H^2 для образцов №1-3, где экспериментальные значения ΔK вычислены с учетом эталонного углового разрешения нейтронного дифрактометра. (Член $0.9/L$ – поправка на уширение из-за конечного размера ОКР).





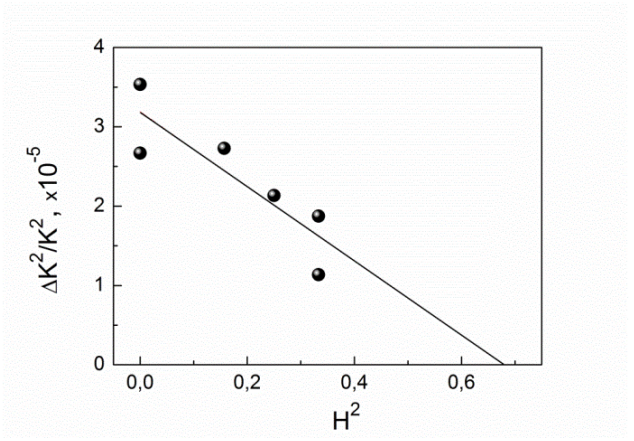


Рисунок 1.28 - Зависимость$[(\Delta K)^2]/K^2$ от H^2 для образцов №1-3.

Прямые линии на рисунке 1.28 проведены с использованием метода МНК. Определенные из этих графиков (по величинам отрезков, отсекаемых прямыми на осях координат) значения плотности дислокаций приведены в таблице 1.11.

Таблица 1.11. - Плотности дислокаций для образцов оболочек ТВЭЛов.

Образец	N1	N2	N3
ρ, $10^{10}cm^{-2}$	1.04	0.69	1.05

Полученные данные показывают, что во всех образцах стали наблюдаются дислокации с близкими величинами плотности. На основании расчетов, использующих модули упругости и экспериментальные значения факторов контраста, мы также сделали заключение о том, что в данных образцах основным типом являются краевые дислокации, с возможно небольшим присутствием винтовых дислокаций в образцах №1 и №3.

Аналогичные исследования были выполнены и для необлученных образцов, приготовленных из оболочек ТВЭЛов из стали ЭК164 (Таблица 1.12).

Таблица 1.12 - Параметры решетки, коэффициенты текстуры, величины микродеформаций вдоль кристаллографических направлений и параметры дислокаций необлученных образцов стали ЭК164.

Sample Number	1	2	3
a, Å	3.5844	3.5854	3.5842
TC_{111}	0.28	0.39	0.45
TC_{200}	1.36	0.97	0.87
TC_{220}	2.22	2.45	2.39
TC_{311}	0.58	0.89	0.89
TC_{222}	0.22	0.30	0.39
TC_{400}	1.35	0.99	1.00
$\Delta d_{111}/d_{111}$, 10^{-4}	29.1	27.0	25.7
$\Delta d_{200}/d_{200}$, 10^{-4}	41.9	37.7	33.3
$\Delta d_{220}/d_{220}$, 10^{-4}	32.8	30.1	27.8
$\Delta d_{311}/d_{311}$, 10^{-4}	36.4	33.1	30.0
$\Delta d_{222}/d_{222}$, 10^{-4}	29.1	27.0	25.7
$\Delta d_{400}/d_{400}$, 10^{-4}	41.9	37.7	33.3
$<\Delta d/d>$, 10^{-4}	35.2	32.1	29.3
ρ, $10^{10}cm^{-2}$	1.14	0.88	0.71
C_S	0.64	0.62	0.42

Радиационные эффекты изучались на 6 образцах стали ЧС68, вырезанных из оболочек ТВЭЛов, относящихся к партии № 609, после длительной эксплуатации в составе реальных топливных сборок реактора БН-600, а также на образцах, вырезанных из аналогичных оболочек ТВЭЛов, но изготовленных из аустенитной стали ЭК164.

Поскольку образцы находились в разных участках активной зоны реактора, они подверглись облучению разными дозами быстрых нейтронов и при разных температурах.

На нейтронограммах всех образцов, как до, так и после облучения наблюдается хороший аустенит, т.е. дифрактограмма практически однофазного γ-железа (рисунок 1.29).

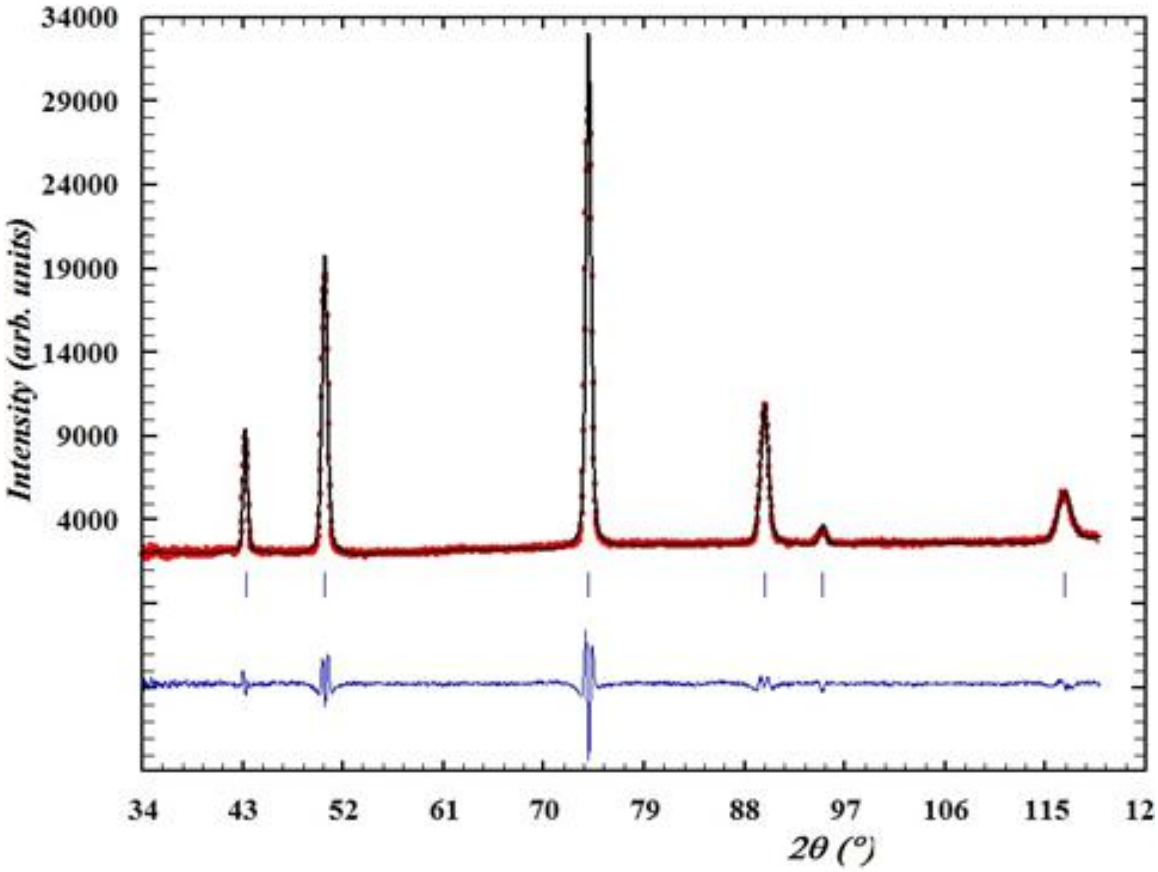


Рисунок 1.29 - Экспериментальная (кружки) и расчетная нейтронограммы ЧС-68 после облучения дозой 81.4 сна при температуре 525 ^{o}C.

Поскольку на дифракционных картинах дополнительные рефлексы отсутствуют, анализ ширин и форм рефлексов велся в рамках однофазной модели, но с введением в расчет анизотропии их уширения.

Исследование образцов в исходном (необлученном состоянии) выявило, во-первых, наличие сильной текстуры, образовавшейся в процессе вытяжки трубок ТВЭЛов. Второй особенностью экспериментальных нейтронограмм является наблюдаемое уширение рефлексов по сравнению с эталонными (рисунок 1.30).

Анализ уширения линий дифрактограмм с помощью метода Вильямсона-Холла показал:

- уширение рефлексов связано главным образом с возникновением микронапряжений в образцах при обработке.
- наблюдается анизотропия микронапряжений вдоль различных кристаллографических направлений.
- партии образцов отличаются размерами областей когерентного рассеяния.

Проведенный с учетом этих фактов анализ экспериментальных нейтронограмм методом Ритвелда с использованием программного комплекса FullProf обеспечил хорошее согласие

экспериментального и расчетного спектров.

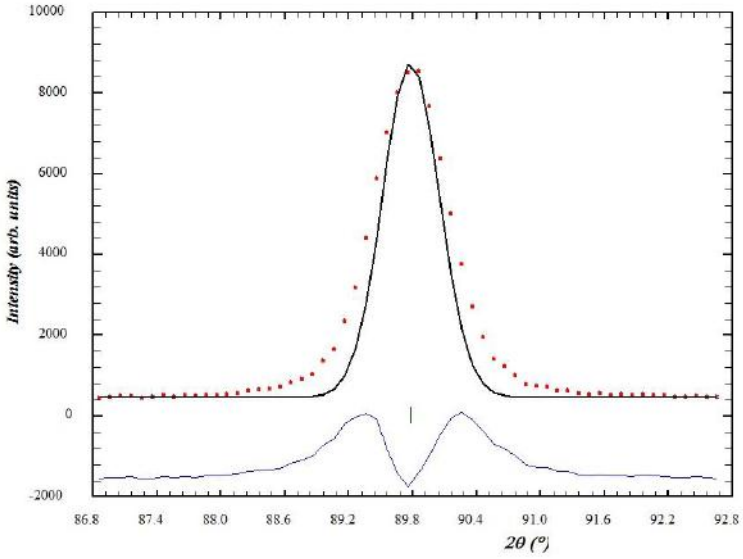


Рисунок 1.30 - Экспериментальные данные (кружки) и расчетный (с эталонными формой линии и полушириной) профиль рефлекса (311) образца ТВЭЛа №1 партии 609 в исходном состоянии. Внизу разностная линия.

Сразу отметим, что для образцов разных сталей наблюдались некоторые различия в поведении параметров решетки при облучении. Параметр решетки ЧС-68 несколько увеличивается с дозой, причем без явной зависимости от температуры облучения. При этом максимальные изменения параметра решетки не превышали 0.5 %.

Обнаружено, что в обеих сталях дозовая зависимость микронапряжений кардинальным образом зависит от температуры облучения. Скорость их роста с дозой в высокотемпературной зоне реактора оказывается существенно ниже, чем в низкотемпературной. И лишь в области максимальных доз в стали ЧС-68 вновь наблюдается рост напряжений. В таблице 1.13 представлены результаты расчета микродеформаций, которые демонстрируют их значительные различия в различных направлениях.

Таблица 1.13 - Величины микродеформаций вдоль кристаллографических направлений и размер областей когерентного рассеяния в 6 образцах стали ЧС-68

Доза, сна	0	1.5	3	69.3	76	81.4
T, °C	20	370	370	458	525	529
(hkl)	$\Delta d/d, 10^{-4}$	$\Delta d/d, 10^{-4}$	$\Delta d/d, 10^{-4}$	$\Delta d/d, 10^{-4}$	$\Delta d/d, 10^{-4}$	$\Delta d/d, 10^{-4}$
111	9.84	11.9	11.5	10.6	11.4	13.4
200	29.52	35.9	34.5	31.9	34.1	40.3
220	14.76	17.9	17.3	16.0	17.0	20.1
311	24.15	29.4	28.2	26.1	27.9	33.0
222	9.84	11.9	11.5	10.6	11.4	13.4
400	29.52	35.9	34.5	31.9	34.1	40.3
$<\Delta d/d>,10^{-4}$	18	23.8	22.9	21.2	22.6	26.7
L(ОКР), Å	637	684	500	571	514	1052

Облученные образцы из стали ЭК 164 для наших исследований вырезались из частей твэлов, находившихся на разной высоте в активной зоне реактора БН-600, т.е условия их эксплуатации отличались по температуре и плотностям потока быстрых нейтронов. Для

примера в таблице 1.14 приведены данные по образцам, вырезанным из одного твэла с указанием их координаты ***Z*** (расстояния по высоте от низа активной зоны, высота которой 1030 мм), температуры облучения и набранной дозы.

Таблица 1.14 - Условия облучения исследованных образцов стали ЭК164 и значения их микродеформаций в различных кристаллографических направлениях.

Z, mm	**Доза,** сна	**T_{irr}, °C**	**$\Delta d_{hkl}/d_{hkl}$, 10^{-4}**			
			(111)	**(200)**	**(220)**	**(311)**
908	49.1	628	20,21	29,81	22,99	25,73
474	72,3	528	29,99	50,06	36,07	41,82
225	70.8	463	27,83	49,81	34,66	40,95
54	48.0	419	26,28	53,27	35,03	42,73
12	32,8	407	32,38	53,16	38,65	44,6
-118	14,5	389	33,07	59,01	41,12	48,55
-734	0.6	370	21,22	35,08	25,41	29,38

Эти же результаты проиллюстрированы рисунками 1.31 – 1.32.

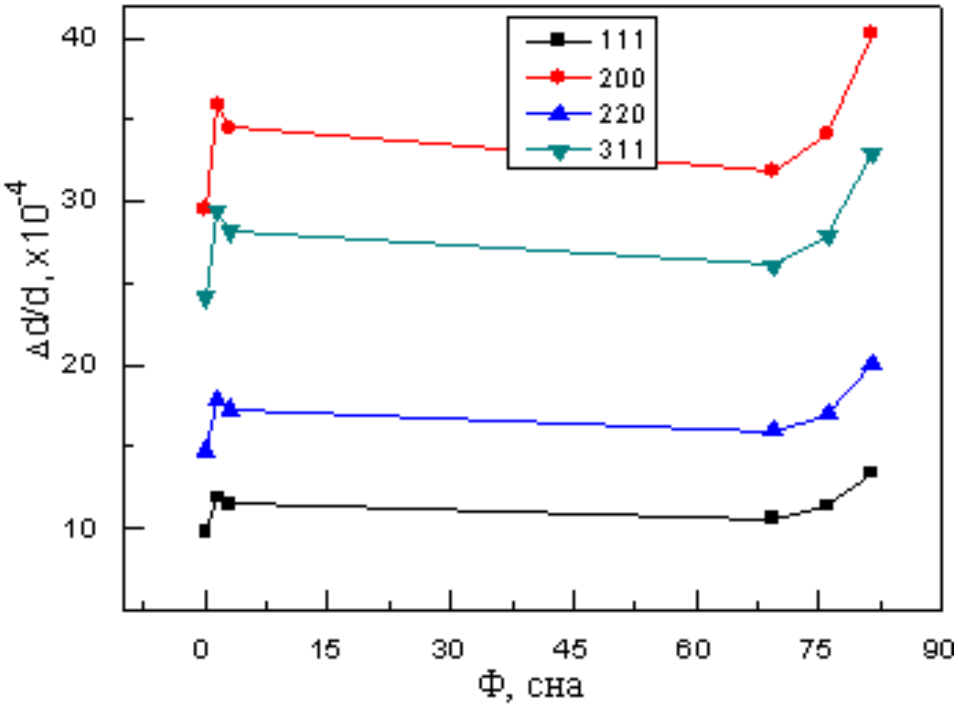


Рисунок 1.31 - Зависимость микродеформаций вдоль различных кристаллографических направлений в решетке ЧС-68 от повреждающей дозы быстрых нейтронов

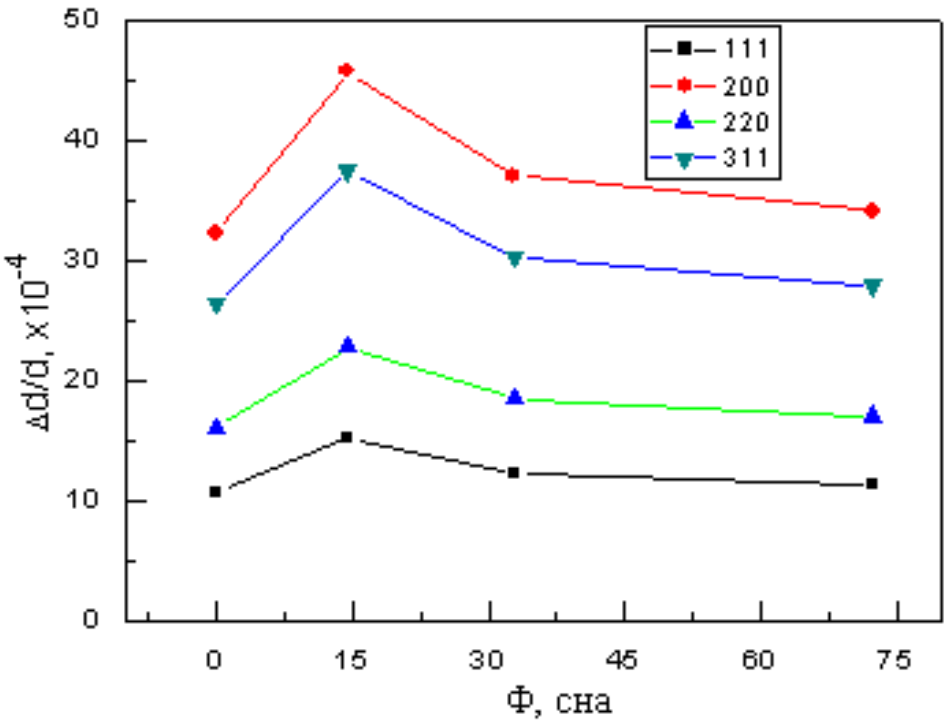


Рисунок 1.32 - Зависимость микронапряжений вдоль различных кристаллографических направлений в решетке ЭК-164 от повреждающей дозы быстрых нейтронов.

Эти данные подтверждают важную роль температурных условий облучения при рассмотрении вопросов радиационной стойкости реакторных сталей.

Текстурованность образцов также претерпевает изменения при облучении, о чем свидетельствуют изменения отношений интенсивностей основных брэгговских рефлексов (таблицы 1.15, 1.16, 1.17). Изменение отношений интенсивностей рефлексов, а также размеров областей когерентного рассеяния (Таблица 1.13) с дозой облучения свидетельствует о протекании в образцах процессов радиационной перекристаллизации.

Таблица 1.15 - Отношение интенсивностей основных рефлексов образца ЧС-68, облученных разными флюенсами быстрых нейтронов.

	111/200	111/220	111/311
расчет	1.76	1.68	1.09
Ф=0	0.33	0.13	0.37
Ф=1.5 сна	0.33	0.20	0.48
Ф=3 сна	0.63	0.31	0.56
Ф=69.3 сна	0.32	0.22	0.56
Ф=76 сна	0.63	0.33	0.57
Ф=81.4 сна	0.30	0.18	0.44

Таблица 1.16 - Отношение интенсивностей основных рефлексов образца ЭК-164, облученных разными флюенсами быстрых нейтронов.

	111/200	111/220	111/311
расчет	1.76	1.68	1.09
Ф=0	0.35	0.21	0.51
Ф=14.5 сна	0.37	0.27	0.55
Ф=32.8 сна	0.43	0.26	0.57
Ф=72.3 сна	0.39	0.25	0.53

Таблица 1.17. Условия облучения исследованных образцов стали ЭК164 и значения их коэффициентов текстуры.

Z, мм	Доза сна	$T_{обл}$, °C	TC_{111}	TC_{200}	TC_{220}	TC_{311}	TC_{222}	TC_{400}
908	49.1	628	0.44	0.95	2.25	0.86	0.39	1.10
474	72,3	528	0.31	1.39	2.09	0.63	0.30	1.27
225	70.8	463	0.42	0.94	2.18	0.83	0.45	1.18
54	48.0	419	0.42	0.87	2.20	0.89	0.42	1.20
12	32,8	407	0.32	1.37	2.17	0.64	0.27	1.24
-118	14,5	389	0.29	1.39	1.84	0.58	0.28	1.61
-734	0.6	370	0.45	1.03	2.20	0.94	0.47	0.91

Отметим, что для стали ЭК-164 не наблюдалось сколь-нибудь отчетливой корреляции между параметрами решетки материала и дозой облучения вплоть до дозы 75 dpa. Результаты же по микродеформациям решетки вдоль различных кристаллографических направлений, определенных для этого материала из наших нейтронографических данных, оказались более интересными. На рисунке 1.33 приведены величины этих микродеформаций $\langle \Delta d/d \rangle$, усредненные по направлениям (качественно вид таких графиков для отдельных кристаллографических направлений тот же самый).

Видно, что с увеличением дозы быстрых нейтронов при относительно низкой температуре облучения (T<400 °C) отмечается быстрый рост микродеформаций. Однако при повышении температуры выше 400 °C наблюдается спад величин микродеформаций, даже при дальнейшем увеличении повреждающей дозы. Влияние температуры облучения можно отчетливо наблюдать при повреждающей дозе 48 – 49 сна (рисунок 1.33): при увеличении температуры от 419 ^{O}C до 628 °C значение $\langle \Delta d/d \rangle$ падает от 40 до 25, т.е. в 1.6 раза. Таким образом, можно говорить о конкурирующих процессах, происходящих при облучении материала быстрыми нейтронами и его нагревании.

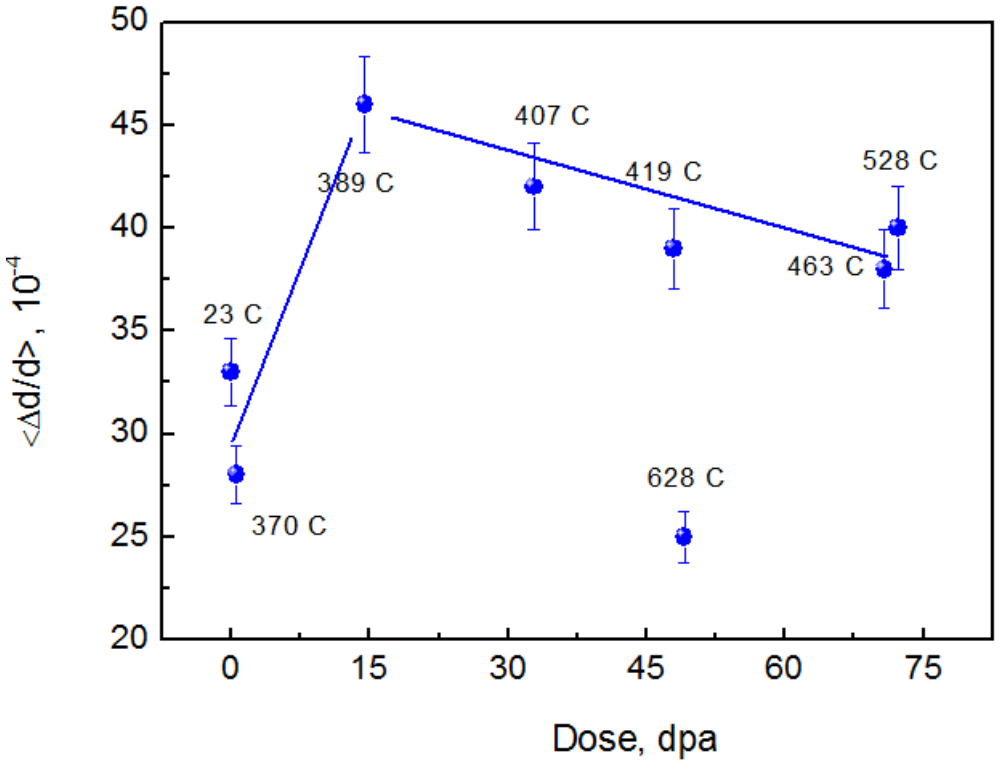


Рисунок 1.33 - Зависимость средних по направлениям величин микродеформаций образцов стали ЭК164 от дозы облучения. Цифрами на рисунке указана температура облучения образца

При низких температурах примесные атомы из раствора не могут уходить с достаточной интенсивностью. Образование дислокационных петель внедрения приводит к росту микронапряжений. Повышение температуры интенсифицирует процессы миграции не только примесей внедрения, но и примесей замещения по вакансиям, концентрации которых намного выше термически равновесной. Это приводит к уходу концентраторов напряжений из решетки с параллельным образованием выделений вторых фаз. В результате микронапряжения в решетке уменьшаются, что и фиксируют нейтронографические измерения.

На рисунке 1.34 представлена анализируемая по известной методике Уильямсона-Холла зависимость уширения рефлексов β от угла рассеяния в координатах $\beta(\Theta)\cdot\cos\Theta/vs/\sin\Theta$ для ЭК-164. Если бы все рефлексы укладывались на прямую, проходящую через начало координат, это бы указывало на то, что их уширение связано только с напряжениями. Однако наличие второй линии, проходящей через рефлексы (200) и (400) и отсекающей некоторый отрезок на оси $\beta(\Theta)\cdot\cos\Theta$ может означать, что уширение обусловлено двумя причинами: как напряжениями, так и малым размером областей когерентного рассеяния в этом направлении.

Углубленный анализ форм линии брэгговских рефлексов показывает, что дальнейшее улучшение совпадения профилей экспериментальных и расчетных пиков возможно при отказе от однофазной модели в предположении возникновения в образцах каких-то неоднородностей (либо новая фаза, либо вакансионный кластер). Согласно теории рассеяния нейтронов в этом случае на подошве основного пика возникает дополнительное рассеяние, учет которого несколько улучшает сходимость расчетных и экспериментальных результатов.

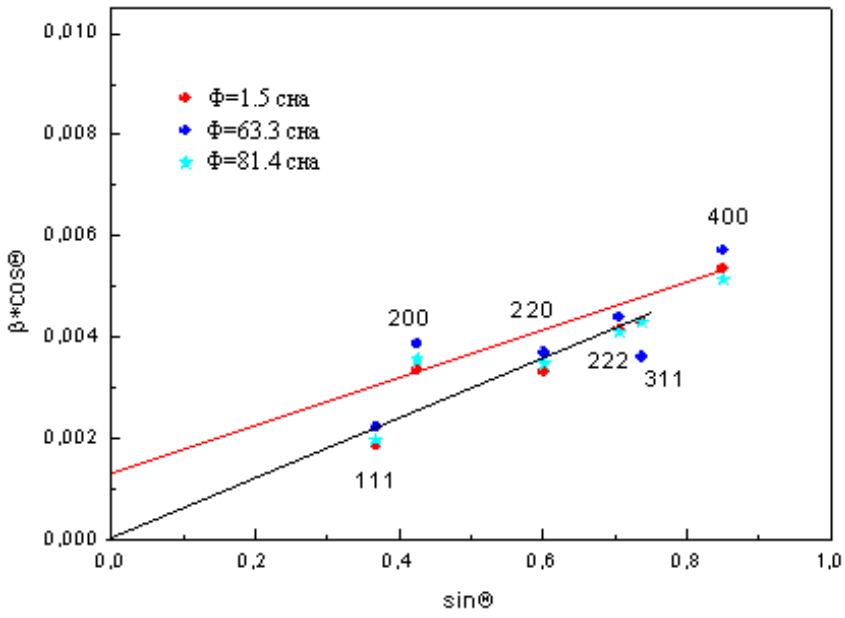


Рисунок 1.34 - Экспериментальная зависимость β(Θ)·cosΘ от sinΘ для ЭК-164

Прямым методом обнаружения появления в системе малых неоднородностей и высыпаний посторонних фаз является малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН). Для проверки предположения об их возможном наличии в образцах было выполнено исследование МУРН на наборе образцов из участков ТВЭЛов, отличающихся температурами и дозами облучения. Использованный для этого набор образцов описан в Таблице 1.18.

Таблица 1.18 - Характеристики образцов, вырезанных из оболочек твэлов из аустенитных сталей ЧС68 и ЭК164 после эксплуатации в реакторе БН-600, для экспериментов по МУРН

Материал	Обозначение	Доза, сна	$T_{обл}$, °C
ЧС68	№ 1	0	–
	№ 2	1,1	370
	№ 3	76,4	485
ЭК164	№ 4	0	–
	№ 5	3,6	370
	№ 6	72,3	528

Результаты экспериментов представлены на рисунке 1.35. В облученном состоянии на графиках обнаруживается явное двухмодовое поведение, свидетельствующее о двух типоразмерах высыпающих при облучении частиц, условно, «больших» и «малых». На кривых рассеяния основной вклад от больших частиц обнаруживается в области малых углов, а от малых частиц – в больших углах.

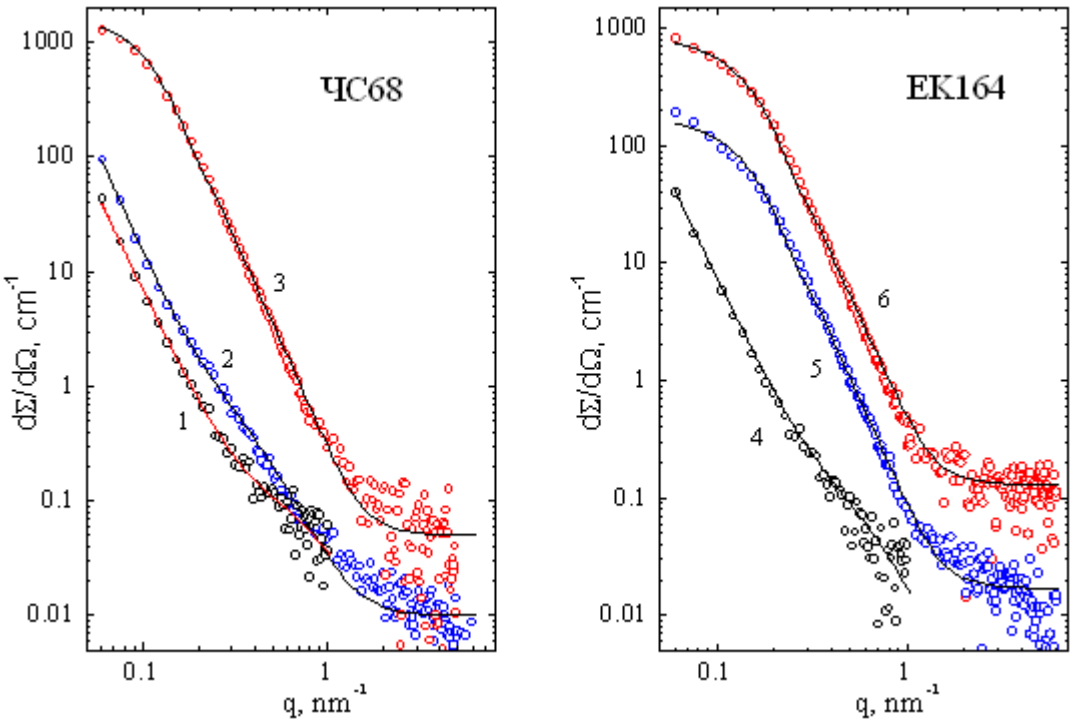


Рисунок 1.35 – Спектры малоуглового рассеяния на образцах из Таблицы 1.15

Анализ экспериментальных данных с использованием для описания сечения рассеяния $d\Sigma/d\Omega$ модельной функции Дебая-Порода показал, что исследованная методом МУРН надатомная структура оболочечных сталей ЧС68 и ЭК164 в исходном состоянии и после эксплуатации в реакторе БН-600 характеризуется в исходном состоянии выделениями фазы карбида титана двух характерных размеров: частицами порядка 2 нм с концентрацией (0,1-0,2)% и частицами со степенным распределением по размерам средней величины 6,6 нм с концентрацией 0,03%. В процессе эксплуатации ТВЭЛа в его оболочке происходит образование и рост пор, возможно, заполненных газовыми продуктами ядерных реакций. При флюенсах 70-75 сна поры характеризуются степенным распределением по размерам $R^{-3,1}$ со средним размером примерно 5,5 нм и концентрацией 0,5%. Их плотность составляет $(3\text{-}4{,}5)\cdot 10^{22}$ м$^{-3}$.

Предположительно в образцах, облученных большими флюенсами, имеются поры порядка 1-2 нм, которые нам не удалось идентифицировать из-за большого диффузного рассеяния в больших углах и большого эффекта рассеяния в среднем диапазоне углов.

Магнитные свойства вещества являются характеристикой, чувствительной к изменениям структуры, фазового состава и пространственного перераспределения легирующих элементов, и, в ряде случаев, способны их улавливать раньше, чем вторые фазы формируются кристаллографически. По этой причине нами были изучены магнитные свойства образцов аустенитной стали ЧС-68, вырезанных из оболочек топливных элементов, облучавшихся в реакторе на быстрых нейтронах БН-600 до повреждающих доз 80.7 сна при температурах 370-587°С. Всего было исследовано более 50 образцов, вырезанных из оболочек 10 твэлов. Выяснено, что облучение вызывает значительные изменения вида кривых намагничивания – они становятся характерными для образцов, содержащих ферромагнитные микрообласти в парамагнитной матрице. Показано, что при повреждающей

дозе более ~ 55 сна в образцах возникает небольшая спонтанная намагниченность и гистерезис намагниченности, характерные для ферромагнитного состояния (рисунок 1.36).

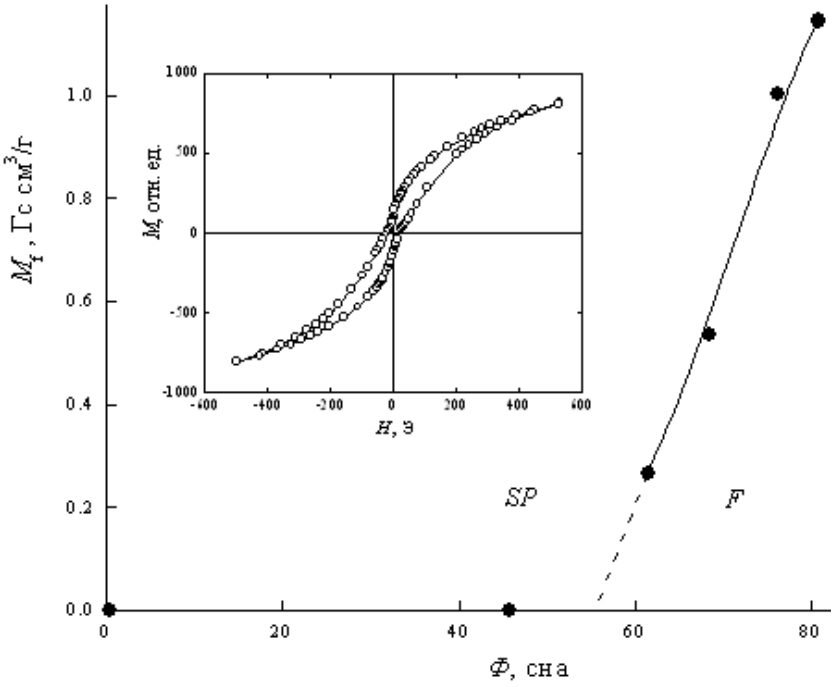


Рисунок 1.36 - Зависимость спонтанной намагниченности от повреждающей дозы:

пунктир - экстраполяция к $M_0^f = 0$, *SP* – суперпарамагнитная и *F* - ферромагнитная области.

На вставке – петля гистерезиса образца из ферромагнитной области.

Анализ магнитных свойств облученных образцов на основе теории суперпарамагнетизма позволил определить эффективные размеры ферромагнитных выделений, их концентрацию и эволюцию этих характеристик в зависимости от повреждающей дозы (рисунок 1.37).

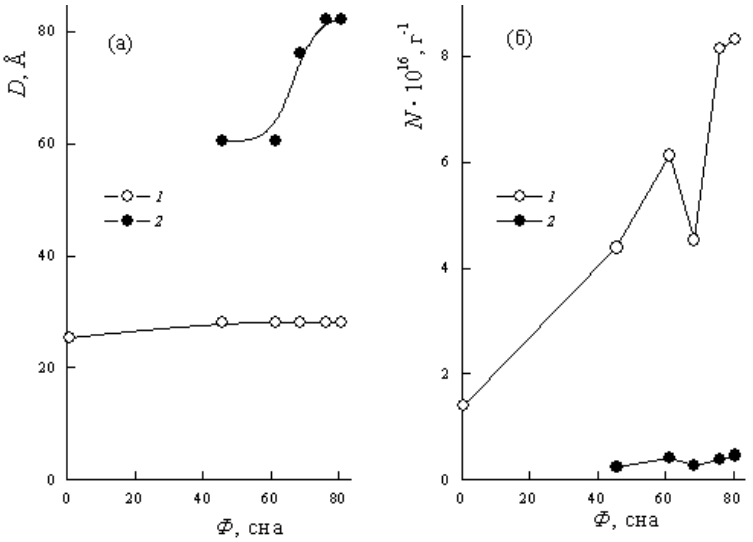


Рисунок 1.37 - Зависимости размеров ферромагнитных микрообластей (а) и их концентрации (б) от повреждающей дозы:

1 – малые микрообласти,

2 – большие микрообласти

Установлено, что практически во всех облученных образцах содержатся ферромагнитные микрообласти, резко различающиеся по размерам: малые (D = 25-28 Å) и большие (диаметр от 60 до 82 Å). Предполагается, что большими ферромагнитными микрообластями являются зародыши ферромагнитной α'- фазы, а малыми – приграничные области мелких пор. Показано, что повышение температуры облучения до 587°С приводит к значительному уменьшению концентрации ферромагнитных областей (рисунок 1.37б, экспериментальная точка при 68.5 сна), что может быть, в принципе, объяснено в рамках модели гелий-вакансионных пузырьков, согласно которой при этой температуре диаметр

критического зародыша пор должен превышать 50 Å, количество гелий-вакансионных зародышей большего размера мало, и поэтому ферромагнитных областей этого типа значительно меньше, чем в образцах, облучавшихся при более низкой температуре. Это и объясняет аномально низкие ферромагнитные свойства образцов с таким режимом облучения.

Как нам представляется, эти данные магнитных измерений вполне коррелируют с результатами наших нейтронных исследований.

Радиационные эффекты в ферритно-мартенситных сталях и сплавах на основе ванадия

Отметим, что ведущийся в мире поиск радиационно-стойких конструкционных реакторных материалов отнюдь не ограничивается только аустенитными сталями. Ферритно-мартенситные коррозионно-стойкие стали представляются весьма перспективными кандидатными материалами оболочек и чехлов ТВС быстрых реакторов и первой стенки термоядерных реакторов. Они характеризуются малой наведенной активностью, низким по сравнению с аустенитными сталями вакансионным распуханием, низкой ползучестью, высокой степенью устойчивости к высокотемпературному и гелиевому охрупчиванию. Например, при флюенсе ~ 150 сна их распухание составляет около 0.5 %, что примерно на два порядка ниже распухания аустенитных сталей. Хромистые стали не подвержены высокотемпературному радиационному охрупчиванию (ВТРО, при 600-750°С) и охрупчиванию при умеренных температурах (450-550°С), что выгодно отличает их от аустенитных сталей, склонных к ВТРО, но проявляют склонность к низкотемпературному радиационному охрупчиванию (ниже 350°С). Поэтому весьма актуальны исследования, направленные на выявление причин приводящих к низкотемпературному охрупчиванию хромистых сталей и поиску методов преодоления этого недостатка. В таких исследованиях, методы, основанные на дифракции тепловых нейтронов, дают уникальную объемную информацию о структуре, внутренних напряжениях и природе образования и растворения фаз под воздействием облучения.

В НМК ИФМ УрО РАН выполнен также цикл работ по изучению радиационных эффектов в ферритно-мартенситных сталях, в том числе, в так называемых ODS-сталях, в которых для противодействия радиационным повреждениям введены наночастицы окиси иттрия.

Получены сведения о структурно-фазовой стабильности реакторных мартенситных сталей типа ЭК-181, ЧС-139 с различным содержанием углерода и карбидообразующих элементов при повышенных температурах (600-700) °С. Проанализировано изменение магнитных свойств сталей ЭК-181 и ЧС-139, предварительно подвергнутых разным термообработкам, после высокодозного облучения в реакторе БН-600. Наши исследования образцов этих сталей после различных термообработок и нейтронного облучения в реакторе ИВВ-2М подтвердили высокую информативность нейтронографических методов и для этих материалов. При этом надо отметить, что не только величины, но и сам характер дозового поведения их структурных параметров могут радикально меняться в зависимости от термообработки.

Анализ полученных нейтронно-дифракционных данных, а также результатов МУРН позволил сделать вывод о том, что в этих материалах после термообработок так же, как в аустенитной 40Х4Г18Ф2, находятся выпавшие карбиды и вакансионные кластеры. При

облучении быстрыми нейтронами в образцах возникают конкурирующие процессы. С одной стороны, это диффузионные радиационно-стимулированные процессы отжига, приводящие к снятию напряжений, уменьшению карбидных кластеров. Это уменьшает параметр решетки и микронапряжения. С другой стороны, образование вакансионных кластеров и дислокационных петель, приводящее к противоположному эффекту. Первые процессы превалируют на первом этапе облучения (до флюенса $1 \cdot 10^{19}$ $см^{-2}$), а вторые - при более высоких флюенсах, создавая дополнительные микронапряжения.

Исследованная с помощью МУРН надатомная структура образцов сталей ЭК-181 и ЧС-139, облученных быстрыми нейтронами, характеризуется наличием в них неоднородностей двух характерных размеров – (1-1,5) нм и (7-8) нм с концентрациями (0,5-1)% и до 2% соответственно. Мелкие неоднородности, на наш взгляд, образованы скоплениями вакансий, а более крупные – фазами $Cr_{23}C_6$ и VC. Большие частицы описываются степенным распределением по размерам с минимальной величиной размера 4 нм с достаточно широким распределением в сторону больших размеров. Такая субструктура является устойчивой к составу, термообработке и флюенсу быстрых нейтронов. Параметром, зависимым от этих факторов является плотность больших частиц. Типичным является поведение, когда число частиц с ростом флюенса сначала уменьшается, а затем начинает расти.

Проведенное исследование магнитных свойств этих же сталей после различных термообработок и облучения нейтронами показало, что термообработка и облучение практически не влияют на величину намагниченности сталей. Однако облучение нейтронами приводит к увеличению коэрцитивной силы сталей до ~50% в зависимости от режимов термообработки и флюенса нейтронов.

Таким образом, вся совокупность полученных нами данных показывает, что нейтронография является эффективным инструментом систематического изучения явлений, развивающихся под воздействием нейтронного облучения в реакторных сталях. Установлено, например, что развитие микродеформаций в различных участках ТВЭЛов кардинально зависит не только от дозы, но в неменьшей степени от температуры эксплуатации, что важно при определении безопасного ресурса работы ядерных установок. Нейтронные методы позволяют также следить за изменениями надатомной микроструктуры этих материалов. Полученные данные о ферромагнитных выделениях, образующихся в результате радиационно-индуцированных сегрегационных процессов, являются ценным дополнением нейтронных методов. Накопленная информация представляется важной как для разработки новых реакторных материалов, так и развития методов прогнозирования их эксплуатационных характеристик, а также для выбора направлений дальнейших исследований.

В настоящее время перспективными материалами для изготовления оболочек ТВЭЛов быстрых реакторов нового поколения считаются также сплавы на основе ванадия. Нами было проведено низкотемпературное (77K) нейтронное облучение ряда материалов на основе ванадия. В дальнейшем они были исследованы на предмет выявления влияния водорода и процессов накопления и отжига радиационных дефектов на физико-механические свойства сплавов V–4Ti–4Cr и V–10Ti–5Cr. Установлено, что насыщение этих сплавов водородом приводит к незначительным изменениям прочностных характеристик и пластичности. Облучение при 77 K приводит к существенному увеличению предела

текучести и предела прочности сплавов V-4Ti-4Cr и V-10Ti-5Cr и снижению пластичности – удлинение падает от ~20 до 3-6%.

Было выяснено, что перекрытие каскадов смещений при низкотемпературном нейтронном облучении начинается при флюенсе, большем $4 \cdot 10^{18}$ $см^{-2}$ (E > 0.1 МэВ). Наблюдаемая стадия отжига при 130 K с энергией активации (0.36 ± 0.03) эВ, по-видимому, связана с миграцией межузельных атомов. При 290–320 K имеет место небольшая стадия возврата электросопротивления, характеризующаяся энергией активации (0085 ± 0.10) эВ, обусловленная образованием вакансионных кластеров. Стадия восстановления при 470 K с энергией активации (1.3 ± 0.10) эВ обусловлена образованием примесно-вакансионных кластеров.

Планируется дальнейшее продолжение работ по изучению радиационно-индуцированных процессов в материалах на основе ванадия.

2. Свойства оксидных магнетиков, редкоземельных интерметаллидов и мультиферроиков при облучении различными дозами быстрых нейтронов

Нейтроны спектра деления, бомбардируя материал, вызывают образование каскадов смещений. В процессе установления термодинамического равновесия между разогретой послекаскадной областью и остальным кристаллом в ее окрестности могут происходить различные структурные перестройки. При облучении происходит не только изменение исходной структуры, но и изменение композиции исходного твердого раствора, формирование и модификация выделений новых фаз. Причем при этом могут реализоваться такие структурно-фазовые превращения, которые принципиально невозможны в термодинамически равновесных условиях.

Структурные превращения кристалл – аморфное твердое тело (АТТ) могут приводить к радикальному изменению физических свойств. Существующие традиционные методы получения аморфного состояния (закалка из расплава, механическое измельчение в шаровых мельницах; распыление ионами исходной кристаллической мишени и др.) имеют ряд недостатков. В частности, химический состав полученных АТТ может заметно отличаться от исходной номинальной композиции. В отличие от вышеупомянутых, метод радиационной аморфизации, базирующийся на облучении материала быстрыми нейтронами, сохраняет неизменным химический состав образца. В области развития каскадов атом-атомных столкновений, вызванных первично выбитым нейтроном атомом, реализуются экстремальные условия – локализация в микроскопических (порядка нанометров) объемах кристалла значительной по атомным масштабам энергии, короткое время существования возбужденной микрообласти (10^{-11} – 10^{-12} сек.). В результате в материале могут реализоваться термодинамически неравновесные структурные состояния, в том числе и аморфные, которые, как правило, трудно получить другими методами.

К настоящему времени экспериментально установлено, что облучение быстрыми нейтронами приводит к аморфизации ряда сплавов, интерметаллидов и оксидов. Среди таких объектов – вещества с интересными магнитными, сверхпроводящими, механическими и др. свойствами.

Оксидные магнетики

Методами нейтронной и рентгеновской дифракций нами были исследованы образцы типичных представителей оксидов со структурой граната на основе $Y_3Fe_5O_{12}$ с частичным замещением ионов железа на ионы скандия, а ионов иттрия на ионы гадолиния и окисных перовскитообразных манганитов $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($0 \le x \le 0.2$), облученных при температуре 340К различными ($0 - 3 \cdot 10^{20}$ см$^{-2}$) флюенсами быстрых нейтронов в реакторе ИВВ-2М. Отметим, что все эти соединения представляют не только теоретический, но и значительный практический интерес, поскольку широко используются в современной электронике, например, магнетики со структурой граната - в технике СВЧ сантиметрового диапазона. Ранее нами было установлено, что при облучении быстрыми нейтронами окисных соединений основным физическим процессом является статистическое перераспределение различных катионов по неэквивалентным узлам кристаллической решетки. Межподрешеточное перераспределение катионов с существенно различающимися ионными радиусами (т.е. образование антиузельных дефектов) неизбежно должно привести к значительным неоднородным смещениям близлежащих ионов кислорода. В результате

проведенных в рамках проекта исследований подтверждено, что радиационное поведение этих материалов является примером твердотельной аморфизации в результате накопления критической концентрации дефектов в кристалле, существенно отличающейся по величине для оксидов со структурой граната и перовскита. При этом сам процесс радиационного разупорядочения характеризуется интересными особенностями. Во-первых, было выяснено, что некая предельная концентрация антиузельных дефектов образуется уже при однократном воздействии каскада атомных смещений (КАС) на участок кристалла. Последующие воздействия каскадов на этот же участок практически не изменяют в нем концентрацию антиузельных дефектов C_D. Об этом свидетельствует и линейный характер зависимости C_D от доли объема образца C, подвергнувшейся воздействию КАС. Как следствие, эволюция кристалла при возрастании флюенса обусловлена преимущественно увеличением объема образца, подвергнутого КАС, а радиационные изменения характеристик оксидов логично анализировать в зависимости от C, а не в зависимости от флюенса (рисунок 2.1).

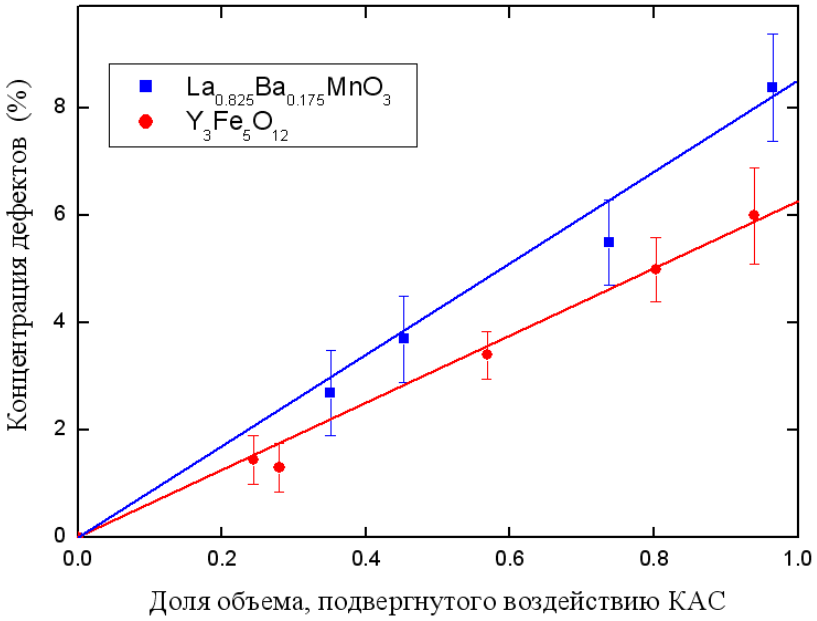


Рисунок 2.1 - Зависимости концентрации антиузельных дефектов от доли объема образца подвергнутого КАС для оксидов со структурой перовскита ($La_{0.825}Ba_{0.175}MnO_3$) и граната ($Y_3Fe_5O_{12}$).

Во-вторых, было показано, что информативной характеристикой процесса аморфизации этих оксидов являются рассчитываемые по дифрактограммам средние по кристаллу статические смещения ионов кислорода.

Микроскопической причиной, непосредственным двигателем радиационной аморфизации, являются, по-видимому, напряжения на атомном уровне, достигающие некоторого критического порога. Поэтому в качестве возможного критерия аморфизации могут быть использованы характеристики статических некоррелированных смещений ионов, являющихся источником внутренних микронапряжений. На рисунке 2.2 приведены зависимости среднеквадратичных смещений ионов кислорода $\langle u^2\rangle^{1/2}$ (не участвующих в антиузельных дефектах, но претерпевающих при их возникновении статические сдвиги) от концентрации этих дефектов. Определим критическое смещение как максимальное значение $\langle u^2\rangle^{1/2}$, экспериментально наблюдаемое в дефектных образцах в кристаллическом состоянии. Из рисунка видно, что величина критического смещения примерно одинакова как для гранатов, так и перовскитов и равна ~ 0.28 Å. Однако “критические” концентрации

антиузельных дефектов при этом существенно различаются и равны 6.7 % и ~ 9 % для гранатов и перовскитов соответственно.

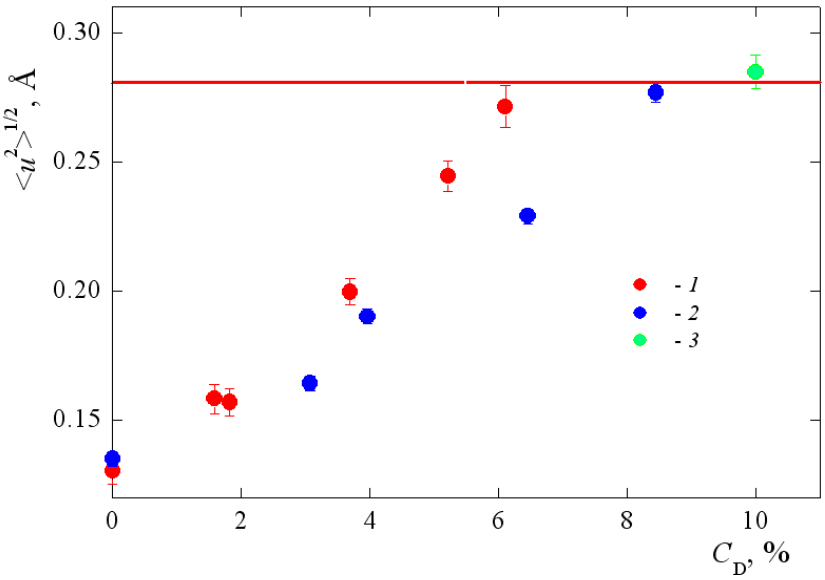


Рисунок 2.2 - Зависимости статических смещений ионов кислорода от концентрации антиузельных дефектов для различных оксидов:
1 - $Y_3Fe_5O_{12}$,
2 - $La_{0.825}Ba_{0.175}MnO_3$ и
3 - $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$.
Красная линия – величина критического смещения.

В свете изложенного выше разумно, на наш взгляд, в качестве универсального (по крайней мере, для оксидов) критерия твердотельной аморфизации предложить величину некоррелированных статических смещений ионов. Учитывая, что среднее расстояние между ближайшими катионами и ионами кислорода d равно ~ 2 Å, потеря стабильности кристалла происходит при условии $\langle u^2 \rangle^{1/2}/d = 0.14$, что весьма напоминает известный критерий плавления Линдеманна. Таким образом, получается, что кристалл теряет стабильность при примерно одинаковых величинах смещений ионов, как при статическом, так и при динамическом сценарии. Этот факт можно рассматривать как дополнительное доказательство того, что потеря устойчивости кристаллической решетки в результате облучения носит не локальный, а глобальный характер.

Редкоземельные интерметаллиды

Постоянные магниты, синтезируемые на основе $Nd_2Fe_{14}B$, обладают рекордными величинами максимального энергетического произведения ($(BH)_{max}$> 50 МГсЭ. Такие значения $(BH)_{max}$ достигается благодаря высокой одноосной магнитно-кристаллической анизотропии и относительно большой величине остаточной индукции микрозерен фазы $Nd_2Fe_{14}B$. Тем не менее, их остаточная индукция может быть еще более повышена. Одна из идей увеличения намагниченности материала для постоянных магнитов на основе сплавов Nd-Fe-B заключается в создании композитного материала, состоящего из нанозерен обменно-связанных магнитотвердой (высокоанизотропной) и магнитомягкой (с большой спонтанной намагниченностью) фаз. В настоящее время такие наноструктурированные обменно-связанные сплавы в товарных количествах получают только методом быстрой закалки расплава этих компонент. Но их существенным недостатком является изотропность распределения осей легкого намагничивания нанозернен фазы $Nd_2Fe_{14}B$, что приводит в итоге к низкой величине остаточной индукции.

Предположительно более высокую степень текстуры можно было бы реализовать путем синтеза материала Nd-Fe-B первоначально в полностью аморфном состоянии и последующей его обработкой посредством специальных физических воздействий,

вызывающих однонаправленный когерентный рост нанозерен фазы $Nd_2Fe_{14}B$. Поэтому актуальным является поиск способов достижения аморфного состояния сплавов Nd-Fe-B и изучение их магнитных свойств в аморфном состоянии.

Нами впервые получено аморфное состояние быстрозакаленных (БЗС) сплавов $R_2Fe_{14}B$ (где R=Nd, и Er) с помощью облучения быстрыми нейтронами. Важно, что сплавы $Nd_2Fe_{14}B$ и $Er_2Fe_{14}B$ различаются типами магнитного порядка: первый образец – ферромагнетик, во втором образце реализуется ферримагнитное упорядочение магнитных моментов Er и Fe ионов. Поэтому, изучая данные сплавы, можно выяснить влияние аморфизации на магнитные свойства материалов R-Fe-B в зависимости от типа магнитного порядка. Следует отметить, что изучение влияния нейтронного облучения на сплавы R-Fe-B представляет и самостоятельный интерес, так как постоянные магниты на основе фазы $Nd_2Fe_{14}B$ широко используются в спецтехнике, например, в синхротронных источниках в качестве аттенюаторов, где они подвергаются воздействию фотонейтронами.

Образцы БЗС облучались флюенсом быстрых ($E_{eff} \geq 1$ МэВ) нейтронов $1.2 \cdot 10^{20}$ см$^{-2}$ при температурах не выше 340 К в герметичных алюминиевых ампулах в водной полости реактора ИВВ-2М.

На рисунке 2.3 приведены экспериментальные и расчетные нейтронограммы БЗС $R_2Fe_{14}B$ (R=Nd и Er) до облучения быстрыми нейтронами.

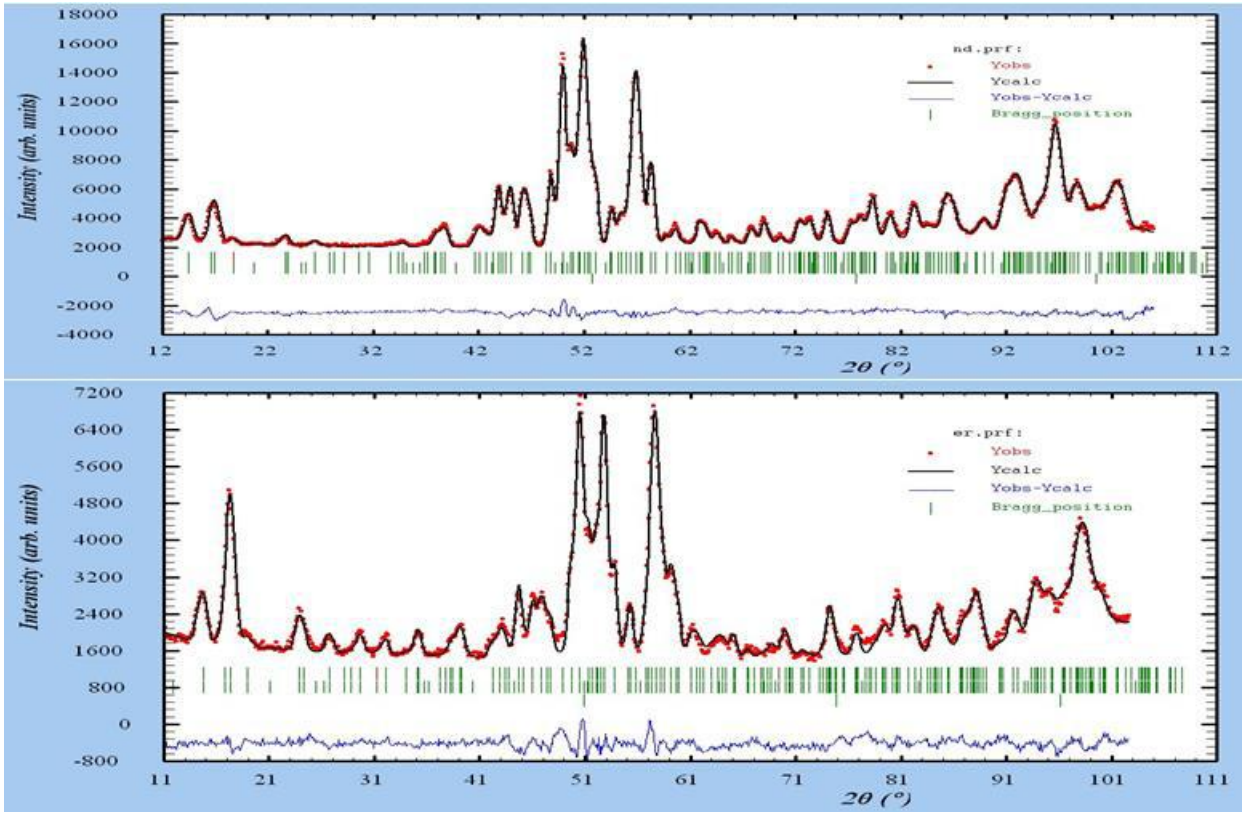


Рисунок 2.3 - Экспериментальная и расчетная нейтронограммы и разность между ними (вверху) $Nd_2Fe_{14}B$ (внизу) $Er_2Fe_{14}B$.

Оба сплава имеют тетрагональную кристаллическую структуру типа $Nd_2Fe_{14}B$ (пространственная группа $P4_2/mnm$). Различие в интенсивностях рефлексов на нейтронограммах $Nd_2Fe_{14}B$ и $Er_2Fe_{14}B$ в области углов 10° - 40° связано с различием во взаимной ориентации магнитных моментов и их ориентациями относительно кристаллографических осей. Сплав $Nd_2Fe_{14}B$ имеет ферромагнитную структуру с волновым

вектором $\boldsymbol{k}$ = 0 и магнитными моментами ионов Nd и Fe, ориентированными вдоль *c*-оси. Магнитная структура соединения $Er_2Fe_{14}B$ является ферримагнитной с $\boldsymbol{k}$ = 0, в которой спины эрбиевых и железных ионов антипараллельны между собой и параллельны *a*-*b* плоскости. Параметры решетки синтезированных образцов хорошо согласуются с литературными данными. Исследование образцов методом малоуглового рассеяния нейтронов показало, что образец с Nd характеризуется бимодальным распределением частиц по размерам: l = 400 Å и L = 1000 Å, что хорошо согласуется с данными, полученными с помощью электронной микроскопии, в то время как для образца с Er спектр МУРН удовлетворительно описывается в предположении, что есть только частицы с размером 1100Å.

Высокое значение $(BH)_{max}$ в магнитах на основе Nd-Fe-B достигается благодаря большим значениям магнитно-кристаллической анизотропии и остаточной индукции. Поэтому, корректное определение констант магнитной анизотропии и намагниченности в этих системах является актуальной проблемой, сопряженной с рядом трудностей. Последние возникают в случаях, когда магнитные подрешетки имеют разные типы магнитной анизотропии. Именно это наблюдается в $Nd_2Fe_{14}B$ для двух подрешеток Nd. Еще более сложный случай - определение констант магнитной анизотропии в $Er_2Fe_{14}B$, в котором, эрбиевая и железная подсистемы имеют разные типы магнитной анизотропии: ионы Er обладают анизотропией типа «легкая плоскость», а атомы Fe – «легкая ось». При намагничивании во внешнем поле каждая из подрешеток стремится ориентироваться вдоль своего легкого направления, что приводит к скашиванию магнитных моментов подрешеток. В этом случае для описания кривых намагничивания приходится вводить некие «эффективные» константы, что приводит к расхождению в значениях констант анизотропии, определенных в разных исследованиях.

Мы впервые определили константы магнитной анизотропии в $Er_2Fe_{14}B$ с помощью нейтронографических данных, полученных в интервале температур (10 – 600) К (рисунок 2.4).

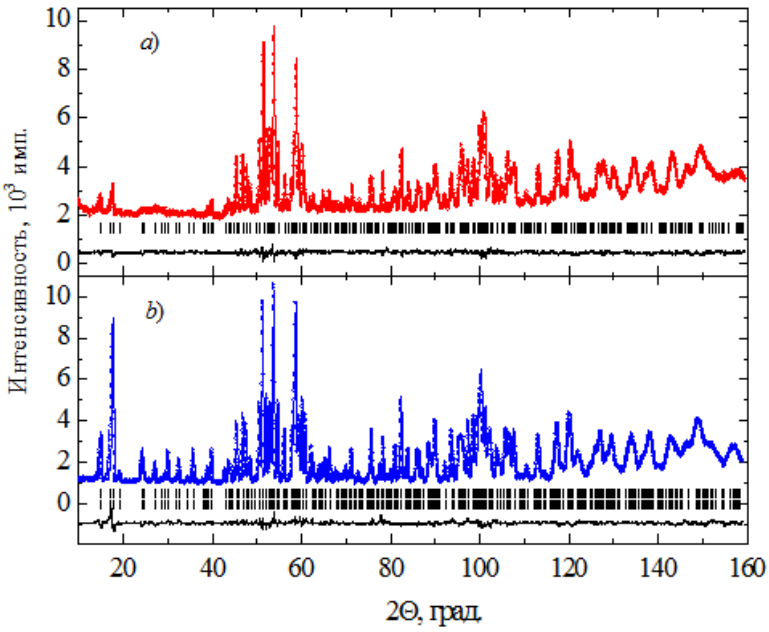


Рисунок 2.4 - Экспериментальная и расчетная нейтронограммы и разность между ними для $Er_2Fe_{14}B$ при (*a*) 600 К и (*b*) 200К.

Их анализ показывает, что намагниченности эрбиевой и железной подсистем антипараллельны между собой и параллельны плоскости *a*-*b* при температурах ниже 325 К и

параллельны оси *c* при T > 327 K. В интервале T_{SR} = (325 – 327) K происходит спин-переориентационный переход типа «легкая плоскость – легкая ось». Этот переход сопровождается отчетливым «скачком» намагниченности μ_{Er} эрбиевой подрешетки (рисунок 2.5).

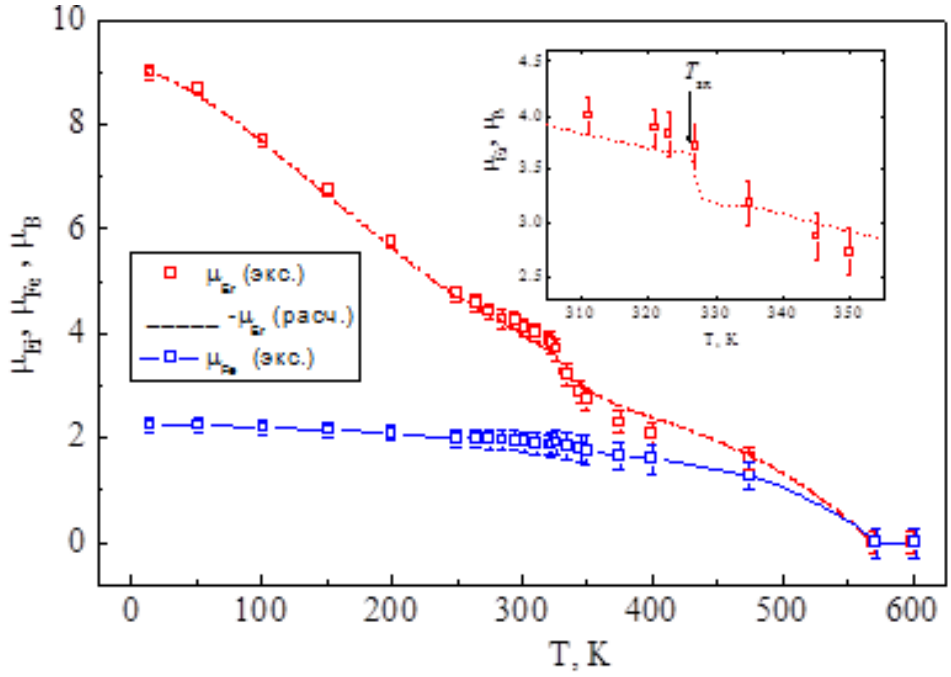


Рисунок 2.5 - Температурные зависимости намагниченности Er - и Fe – подрешеток в $Er_2Fe_{14}B$.

На вставке – температурная зависимость намагниченности Er подрешетки в крупном масштабе

Как видно из вставки на рисунке 2.5, величина скачка μ_{Er} составляет около 20% от значения магнитного момента Er подрешетки. Следовательно, Er подрешетка обладает большой анизотропией намагниченности, т.е. величина ее намагниченности зависит от ориентации намагниченности относительно кристаллографических осей. Когда магнитные моменты Er ионов ориентированы вдоль своего легкого направления намагничивания (параллельно плоскости *a*-*b*), их намагниченность выше, чем когда они ориентированы вдоль трудного направления (вдоль *c*-оси). Используя температурные зависимости, приведенные на рисунке 2.5, и трехподрешеточную модель магнитной анизотропии, мы определили две первые константы анизотропии и параметр обменного взаимодействия между ионами Er и Fe.

В результате мы получили, что параметр Er – Fe обмена равен $16 \cdot 10^3$ Дж/кг, а две первые константы магнитной анизотропии Er подрешетки равны $K_1 = -1.4 \cdot 10^3$ Дж/кг и $K_2 = 3$ Дж/кг. Видно, что энергии анизотропии и обмена сравнимы по величине, это обстоятельство и обуславливает большую величину анизотропии намагниченности Er подрешетки.

На рисунках 2.6 и 2.7 приведены нейтронограммы БЗС $Nd_2Fe_{14}B$ и $Er_2Fe_{14}B$ до и после облучения быстрыми нейтронами. Видно, что облучение приводит к сильному изменению вида нейтронограмм. На нейтронограммах образцов после облучения присутствуют лишь широкий максимум с центром $2\Theta \approx 53°$ и три рефлекса имеющих сравнительно узкие полуширины. Эти три рефлекса обусловлены рассеянием нейтронов на α-Fe фазе. Широкий максимум свидетельствует о полной аморфизации фазы $Nd_2Fe_{14}B$.

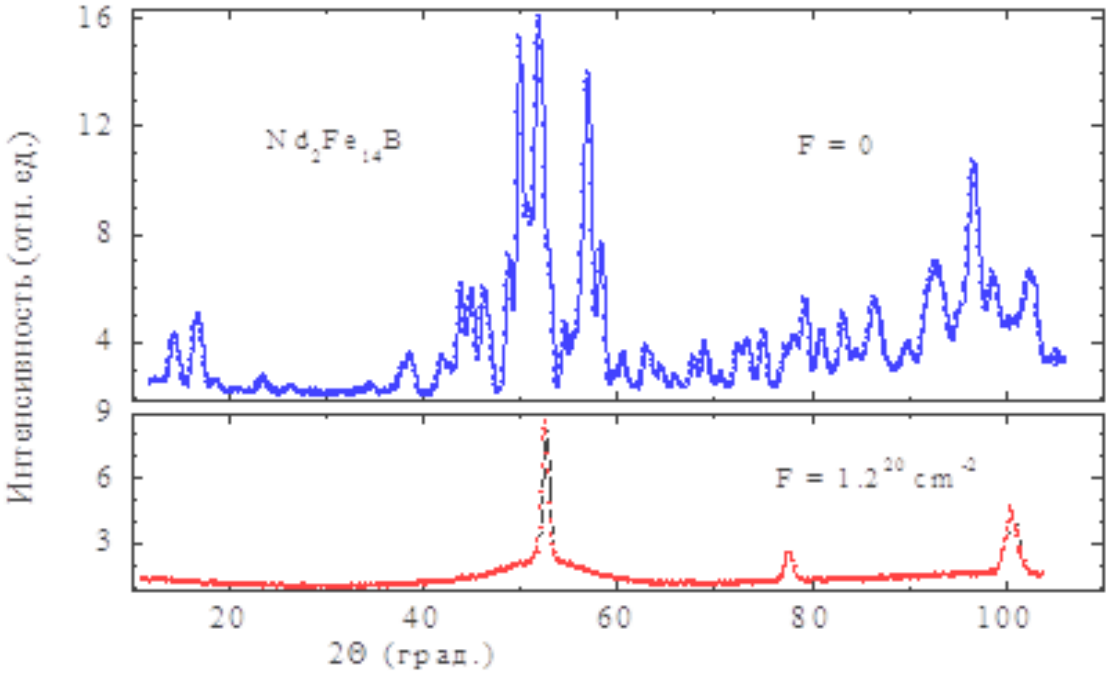


Рисунок 2.6 - Нейтронограммы БЗС $Nd_2Fe_{14}B$ до и после облучения.

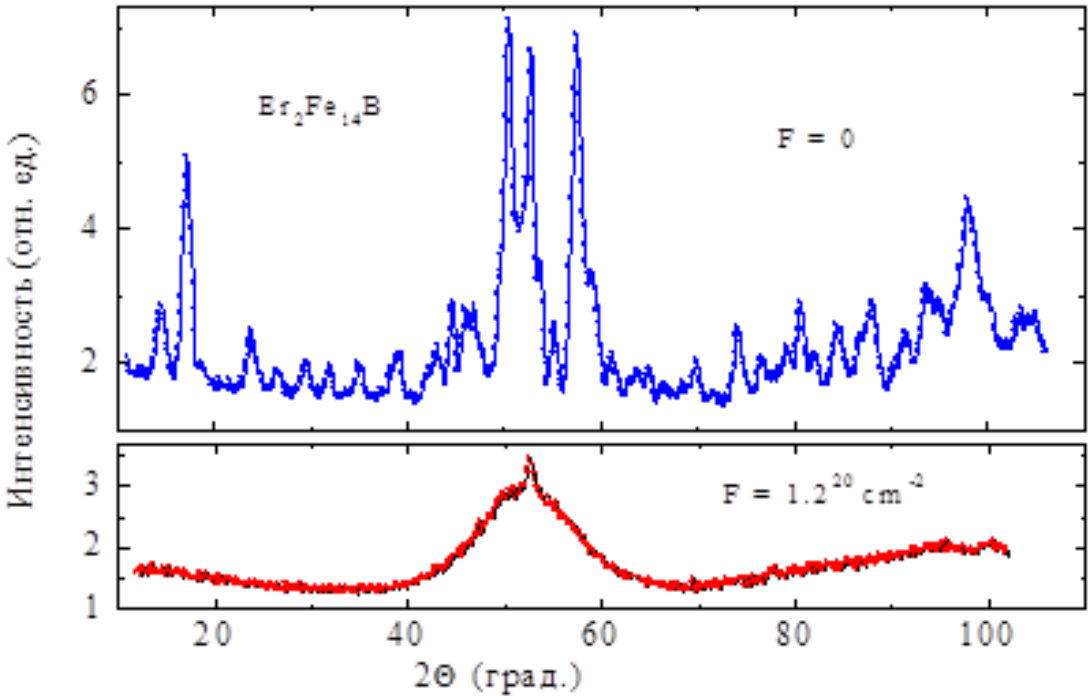


Рисунок 2.7 - Нейтронограммы БЗС $Er_2Fe_{14}B$ до и после облучения.

Мы изучили магнитные свойства сплавов $Nd_2Fe_{14}B$ и $Er_2Fe_{14}B$ в радиационно-аморфизованном состоянии. На рисунках 2.8 и 2.9 показаны петли гистерезиса при 300K сплавов $Nd_2Fe_{14}B$ и $Er_2Fe_{14}B$ до и после облучения.

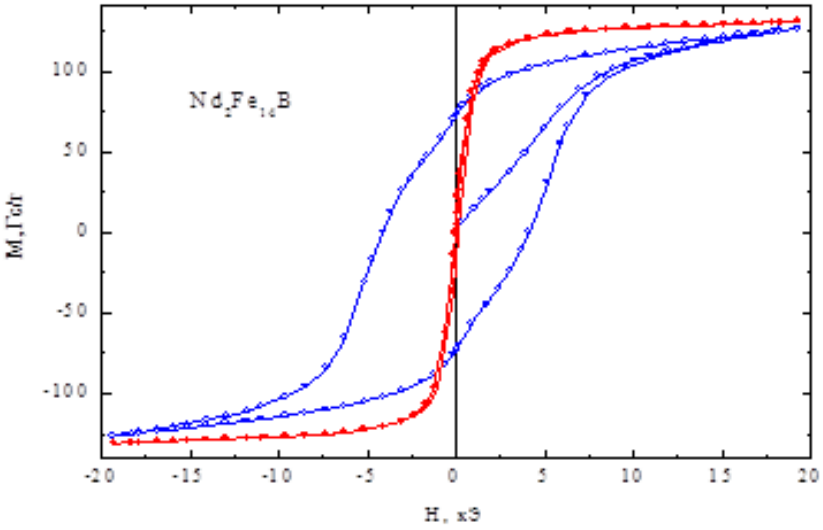


Рисунок 2.8 - Петля гистерезиса сплава $Nd_2Fe_{14}B$ (открытые значки) до облучения и (сплошные значки) после облучения быстрыми нейтронами.

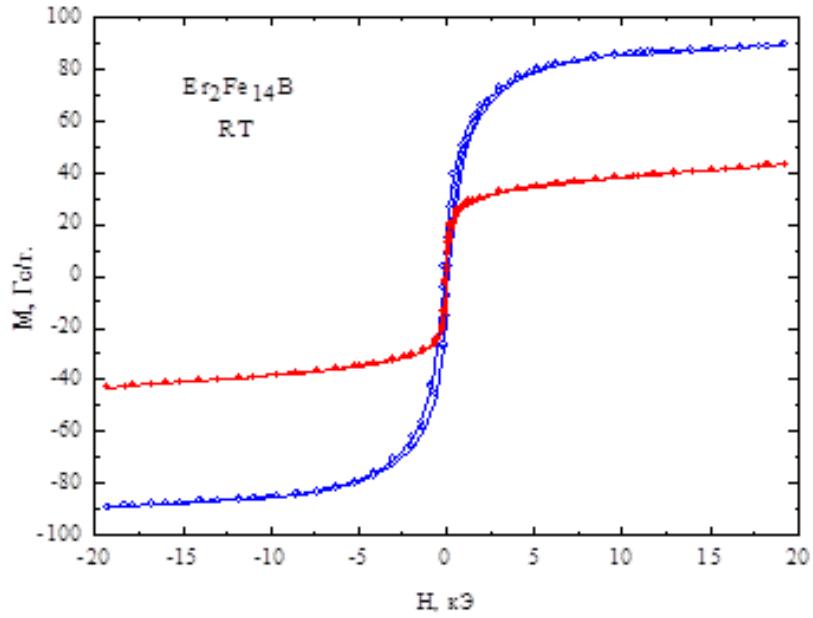


Рисунок 2.9 - Петля гистерезиса сплава $Er_2Fe_{14}B$ (открытые значки) до облучения и (сплошные значки) после облучения быстрыми нейтронами.

В радиационно-аморфизованном состоянии температура Кюри понижается на 150 К в сплаве $Nd_2Fe_{14}B$ и на 250 К в сплаве $Er_2Fe_{14}B$. В последнем случае намагниченность при комнатной температуре понижается примерно в два раза по сравнению с ее величиной до облучения.

В радиационно-аморфизованном состоянии сплавов $Nd_2Fe_{14}B$ и $Er_2Fe_{14}B$ коэрцитивная сила практически равна нулю.

Мы изучили изменения структурного состояния и основных магнитных свойств радиационно-аморфизованных сплавов в результате изохронных отжигов. Следует отметить, что закономерности формирования нанокристаллической структуры и свойств сплавов Nd-Fe-B в процессе отжигов, а также влияние разных методов получения аморфного состояния

на эти закономерности были до этого изучены недостаточно. Например, согласно одним работам аморфный сплав $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ кристаллизуется сначала в магнитомягкую фазу Fe_3B, а при более высоких температурах формируется двухфазное состояние $Nd_2Fe_{14}B$ + Fe_3B. В некоторых работах показано, что существует и другой путь кристаллизации сплава $Nd_2Fe_{91-x}B_x$: при отжигах возникает промежуточная фаза типа $TbCu_7$. В других исследованиях обнаруживали на конечной стадии термомагнитной обработки кристаллическое состояние, образованное фазами $Nd_2Fe_{14}B$, $NdFe_4B_4$ и α-Fe.

В отличие от перечисленных результатов нами получено, что в процессе отжигов радиационно-аморфизованного сплава формируется двухфазное кристаллическое состояние из $Nd_2Fe_{14}B$ + α-Fe фаз минуя метастабильные состояния. Наиболее отчетливо, это проявилось при отжигах сплава $Er_2Fe_{14}B$.

На рисунке 2.10 приведены нейтронограммы сплава $Er_2Fe_{14}B$, полученные после часового отжига при температурах до 735 К. Видно, что кристаллизация начинается примерно с 590 К и заканчивается при 735 К. Анализ нейтронограммы, записанной при 735К, приводит, примерно, к тем же значениям структурных параметров, которые были получены для образца в состоянии до облучения. На нейтронограмме при 735 К присутствуют только рефлексы от фаз $Nd_2Fe_{14}B$ и α-Fe. Такие же результаты мы получили и в случае сплава $Nd_2Fe_{14}B$. Отсутствие промежуточных фаз в нашем эксперименте, по-видимому, обусловлено отличием в аморфных состояниях, получаемых традиционными методами и с помощью облучения нейтронами. В последнем случае атомы образца обладают высокой подвижностью даже до начала процедуры отжигов. Поэтому, при отжигах формируется сразу конечные фазы, минуя метастабильные состояния.

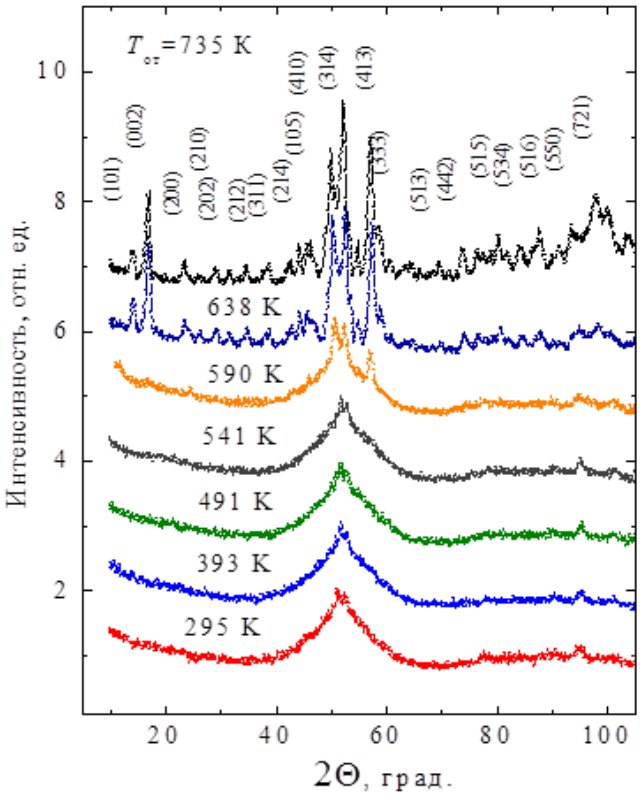


Рисунок 2.10 - Эволюция нейтронограмм сплава $Er_2Fe_{14}B$ в процессе изохронных отжигов.

Эволюция с температурой изохронных отжигов структурного состояния сплавов $Nd_2Fe_{14}B$ и $Er_2Fe_{14}B$ сопровождается ростом намагниченности и коэрцитивной силы. Рисунок

2.11 показывает частные петли гистерезиса, измеренные после отжига сплава $Er_2Fe_{14}B$ при $T_{отж}$ = 393 и 958 К. Видно, что коэрцитивная сила H_c значительно увеличилась с ростом температуры отжига.

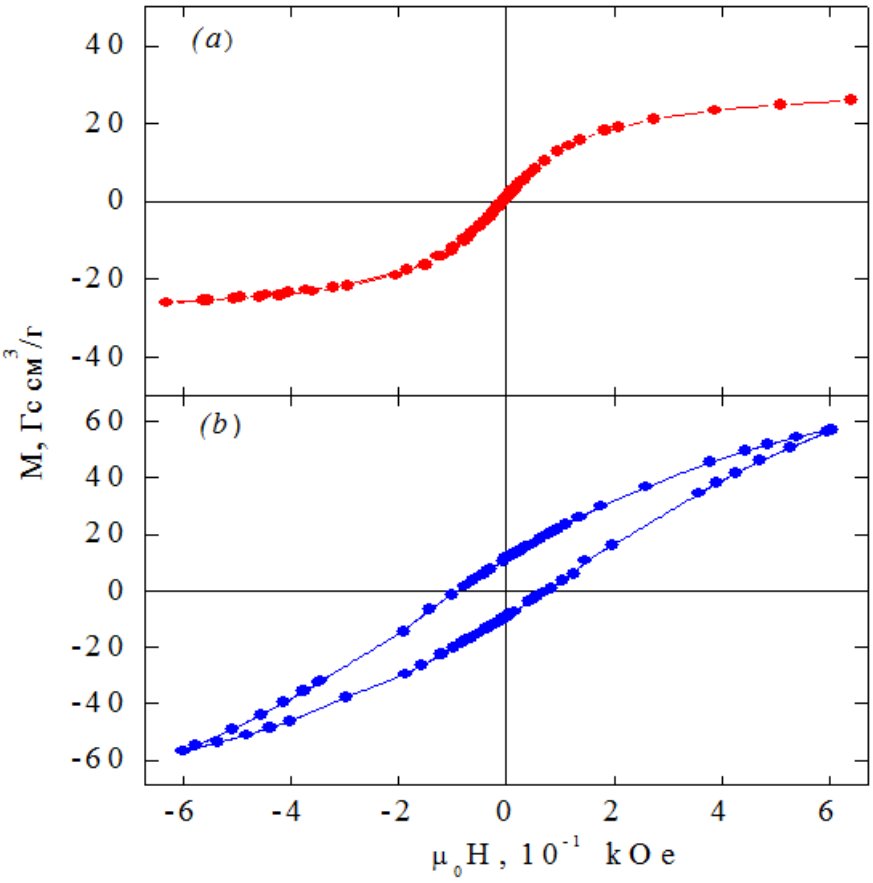


Рисунок 2.11 - Частная петля гистерезиса для сплава $Er_2Fe_{14}B$ после отжигов

(*a*) при 393 и

(*b*) 958 К.

На рисунке 2.12*a* представлена зависимость спонтанной намагниченности *M* сплава $Er_2Fe_{14}B$ от температуры отжига. Как видно из рисунка, величина *M* сохраняет, примерно, постоянное значение 40 Гс если $T_{отж}$ < 600 К и резко возрастает до 133.6 Гс, когда $T_{отж}$ повышается до 923 К.

На рисунке 2.12*b* приведена зависимость коэрцитивной силы от температуры отжига сплава $Er_2Fe_{14}B$. Рисунок отчетливо показывает резкий рост величины $\mu_0 H_c$ от ~0.01 до 0. 09 кЭ в температурном интервале 800 – 1000 К. Таким образом, превращение из аморфного состояния в кристаллическое происходит в узком температурном интервале.

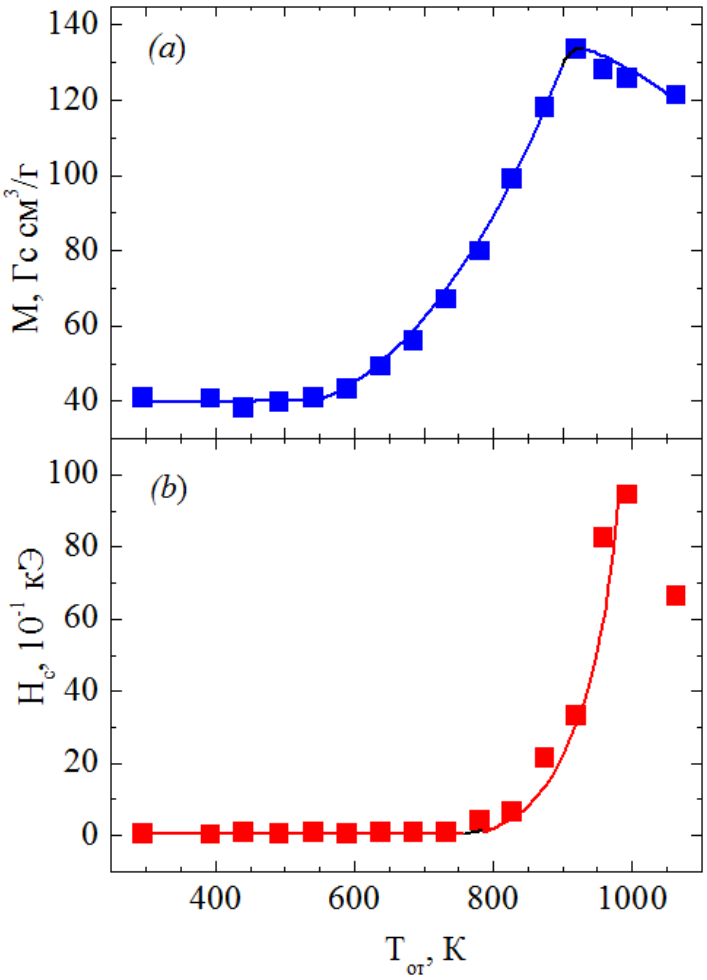


Рисунок 2.12 - Зависимость (*a*) намагниченности и (*b*) коэрцитивной силы сплава $Er_2Fe_{14}B$ от температуры отжига.

Как отмечалось выше, в результате процедуры отжигов формируются магнитожесткая ($Nd_2Fe_{14}B$) и магнитомягкая (α-Fe) фазы. В принципе, обменное взаимодействие между ними может приводить к эффекту усиления остаточной намагниченности. Наши оценки показывают, что такой эффект имеет место в исследованном нами сплаве $Er_2Fe_{14}B$. Действительно, если считать, что намагниченность фазы $Er_2Fe_{14}B$ в образце, отожженном при 923 К, равна ее намагниченности в исходном образце: 83.6 А·м^2/кг, а намагниченность фазы α-Fe равна намагниченности железа, то тогда с учетом концентраций фаз $Er_2Fe_{14}B$ и α-Fe в исходном кристаллическом и отожженном образцах следовало бы ожидать, что намагниченность образца после отжига равна 83.6 А·м^2/кг ×0.84 + 220 А·м^2/кг ×0.16 = 118.8 А·м^2/кг. Но, как следует из рисунка 2.12*a*, намагниченность отожженного образца равна 133.6 А·м^2/кг. Наблюдаемое увеличение намагниченности отожженного образца на 25 А·м^2/кг произошло, по-видимому, за счёт эффекта усиления межзеренного обменного взаимодействия.

Работы выполнялись совместно с коллегами из Уральского Федерального Университета.

Мультиферроики

Мультиферроики – это вещества, которые обладают магнитной и ферроэлектрической степенями свободы одновременно, благодаря чему являются многообещающими материалами наноэлектроники. Одним из перспективных для практического применения

мультиферроиков является феррит висмута ($BiFeO_3$). Магнитный и сегнетоэлектрический фазовые переходы происходят в нем при 640 К и 1100 К. Однако, при 640 К в нем реализуется пространственно-модулированная антиферромагнитная структура (циклоида), тогда как для управления электрической поляризацией, необходимо наличие в образце спонтанной намагниченности. В принципе, такой эффект может быть достигнут путем легирования исходного материала или некоторых обработок. Как было установлено в ряде исследований, воздействие многозарядных ионов или высокоэнергетичных электронов на мультиферроики $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ приводило при $x = 0.15$ к росту спонтанной намагниченности. Но, поскольку проникающая способность, как ионов, так и электронов мала, увеличение намагниченности происходило в приповерхностном слое образцов. Чтобы выяснить, как изменяется структурное состояние и магнитное упорядочение в объеме образца мы провели облучение образца $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ быстрыми (E > 0.2 МэВ) нейтронами и выполнили нейтронографические измерения.

На рисунке 2.13 - приведены экспериментальные и расчетные нейтронограммы исходного (до облучения) образца $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$.

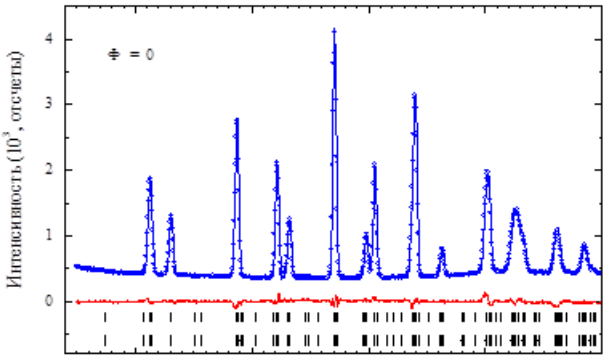


Рисунок 2.13 - Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) нейтронограммы и разность для необлученного образца $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ при 293 К

На рисунке 2.14 приведены экспериментальная и расчетная нейтронограммы и разность между ними для образца $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$, облученного флюенсом быстрых нейтронов $5 \cdot 10^{20}$ н/см^2.

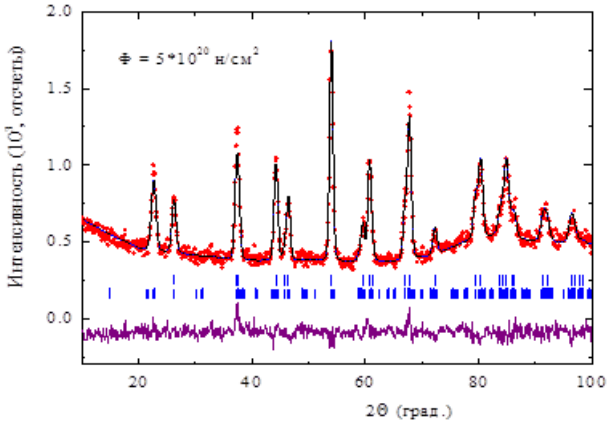


Рисунок 2.14 - Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) нейтронограммы и разность для облученного ($Ф = 5 \cdot 10^{20}$ н/см^2) образца $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ при 293 К.

Нами обнаружено, что воздействие быстрыми нейтронами индуцирует образование заметного количества, около 10% фазы Fe_3O_4 и Bi_2O_3, причем в наноразмерном состоянии

(размер частиц ~7 нм). Принимая во внимание, что фаза Fe_3O_4 обладает спонтанной намагниченностью, можно предположить, что наблюдаемый в ряде работ рост намагниченности при облучении высокоэнергичными ионами или электронами, обусловлен возникновением фазы Fe_3O_4.

Чтобы выяснить роль Fe-ионов в формировании магнитных свойств мультиферроика $BiFeO_3$, мы провели нейтронографическое исследование соединения $(0.9)BiFeO_3+(0.1)BaTiO_3$. Установлено, что по сравнению с исходным $BiFeO_3$ длины ребер элементарной ячейки увеличиваются с $a = b = 5.625(1)$ Å и $c = 13.779(1)$ Å при 300 К до $a = b = 5.716(1)$ Å и $c = 13.866(1)$ Å при 1000 К. На температурной зависимости c(T) имеется отчетливый излом при (600 – 650) К. Ионы бария находятся в подрешетке висмута, а ионы титана в Fe- подрешетке. Координата z ионов Fe/Ti уменьшается с ростом температуры.

Магнитная структура представляет собой циклоидную спираль с волновым вектором k=(δ, δ, 0), где δ = 0.0045 при 300 К. Магнитные моменты Fe-ионов упорядочены антиферромагнитно вдоль a- и c-осей. Установлено (рисунок 2.15), что намагниченность подрешетки Fe/Ti уменьшается линейно с ростом температуры в интервале 300 – 500 К и резко падает до нуля при $T_N \approx 600$ К. Следовательно, замещение 10% ионов железа ионами титана приводит к падению температуры Нееля на 40 К.

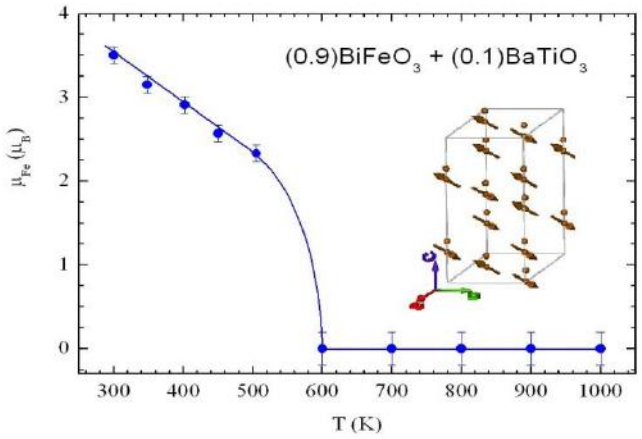


Рисунок 2.15 - Температурная зависимость намагниченности Fe/Ti подрешетки в $(0.9)BiFeO_3$ + $(0.1)BaTiO_3$.

В отличие от $BiFeO_3$, орто-оксованадаты $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ характеризуются наличием конкурирующих обменных взаимодействий J_1 между ближайшими и J_2 следующими за ближайшими соседями, а также магнитно-кристаллической анизотропией, что приводит к возникновению ряда спонтанных и индуцированных внешним магнитным полем фазовых переходов и сложных магнитных структур.

Нейтронографическими методами мы изучили изменение магнитной структуры с температурой в $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ при x =0.1 и 0.5. Получено, что в интервале (3 – 30) К в образце с x=0.5 при $T_N = 9.1$ К происходит переход из парамагнитного состояния в модулированную структуру с $k \approx 2\pi/a(\delta, 0, 0)$, где δ зависит от температуры, $\delta \approx 0.28$ при T_N. Магнитные моменты ориентированы, в основном, вдоль оси a так, что формируется структура типа продольной спиновой волны. С понижением температуры при T_{LT}= 4.3 К происходит магнитный переход (рисунок 2.16) в фазу с эллиптически-поляризованной спиновой волной. Эта фаза устойчива, по крайней мере, до $T_{com} = 2.8$ К. При температурах ниже 4.3 К сосуществуют дальние магнитный и ферроэлектрический порядки.

Величина модуля волнового вектора в модулированной фазе определяется конкуренцией между обменными взаимодействиями J_1 и J_2, относящимися к ионам никеля в позиции 8*e*. В недопированном образце отношение $J_2/J_1 = 0.38$, а в образце с x = 0.5 отношение $J_2/J_1 = 0.51$. Увеличение этого отношения свидетельствует о стабилизации низкотемпературной фазы.

Итак, в $Ni_{2.5}Co_{0.5}V_2O_8$ ферроэлектрический порядок реализуется только в низкотемпературной несоизмеримой фазе. Эта фаза стабилизируется при частичном замещении ионов никеля на ионы кобальта.

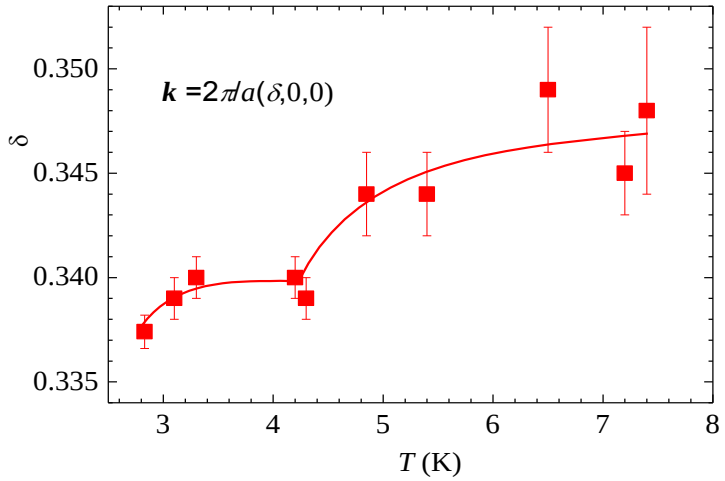


Рисунок 2.16 - Температурная зависимость волнового вектора для $Ni_{2.5}Co_{0.5}V_2O_8$.

Работы выполнялись совместно с Лабораторией нанокомпозитных мультиферроиков ИФМ УрО РАН.

3. Механизмы сверхпроводимости и физические свойства новых сверхпроводников

В последние три десятка лет был открыт целый ряд «необычных» сверхпроводников, включающих в себя органические сверхпроводники, системы с тяжелыми фермионами, высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) на основе меди или железа, множество различных систем с относительно низкой концентрацией носителей заряда (легированные полупроводники), Sr_2RuO_4 и т. д. Ранее такие соединения в рамках парадигмы канонического электрон-фононного взаимодействия даже не рассматривались как кандидатные для поиска сверхпроводников. Выяснение реализующихся в них механизмов сверхпроводимости является одной из важнейших проблем современной физики твердого тела. В НМК ИФМ в течение более 25 лет развивался оригинальный метод контролируемого внесения немагнитных структурных дефектов в сверхпроводящие материалы с помощью облучения быстрыми нейтронами, позволяющий делать заключения относительно упомянутых механизмов.

Согласно теореме Андерсона, для обычных сверхпроводников (спаривание *s*-типа) немагнитные примеси или дефекты кристаллической структуры не являются распаривающим фактором и не приводят к изменению T_c, если концентрация рассеивателей не слишком велика для того, чтобы приводить к существенной перестройке зонной структуры. В принципе, 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. Причем 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.

Высокая чувствительность к немагнитному беспорядку является общим свойством необычных СП и проявляется также и для других экзотических типов спаривания, например, триплетного в случае соединения Sr_2RuO_4 и, вероятно, многих других. Таким образом, изучение влияния немагнитного беспорядка на свойства сверхпроводников позволяет выявить, относится данное соединение к обычным СП с электрон-фононным механизмом сверхпроводимости, или к необычным СП с экзотическим (нефононным) взаимодействием, приводящим к спариванию электронов ниже T_c.

Важно отметить, что облучение быстрыми нейтронами, в отличие от облучения другими высокоэнергетическими частицами (ионами, электронами), является наилучшим методом создания дефектов атомного масштаба в кристаллических материалах при сохранении стехиометрического состава. Из-за большой проникающей способности нейтронов дефекты распределяются однородно по объему образца, что позволяет использовать макроскопические образцы (в том числе – монокристаллы) и, соответственно, практически

любые экспериментальные методики исследования. Существенная особенность метода облучения – это его дозированность и обратимость. Последнее осуществляется с помощью отжигов облученных систем.

Подчеркнем, что наш подход заключается в сравнении комплекса экспериментально наблюдаемых изменений свойств нормального и сверхпроводящего состояний с предсказаниями существующих теоретических моделей и получении таким образом доводов в пользу той или иной модели. Как показал опыт, эффективным инструментом такого сравнения является универсальное уравнение Абрикосова-Горькова, описывающее подавление сверхпроводимости немагнитными центрами рассеяния в случае *d*- и $s^{\pm}$-спаривания. Следует отметить, что наша экспериментальная база и опыт работ с подобными образцами позволили нам исследовать транспортные свойства (проводимость, эффект Холла и магнитосопротивление) не только сверхпроводников, но и других подвергнутых облучению интересных соединений.

Отметим, что масштаб деградации сверхпроводимости при облучении быстрыми нейтронами для исследованных нами систем меняется в широком интервале флюенсов от $3\cdot10^{18}$ до $1\cdot10^{20}$ см$^{-2}$. 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±10 °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 ($\hbar/\tau$) и (k_BT_c), или длин ξ_0 и l_{tr} (τ – время электронной релаксации, $\xi_0 = (\hbar v_F)/(2\pi k_BT_c)$ – 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.

Уравнение Абрикосова-Горькова справедливо 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 описывает подавление сверхпроводимости при рассеянии на немагнитных примесях (дефектах):

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

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

Укажем также, что сравнение модели Абрикосова-Горькова с экспериментом по нескольким причинам представляет собой непростую задачу. Во-первых, достаточно сложным является измерение времени релаксации τ. Его можно определить как

$\tau = (m^* R_H)/(e\rho_0)$, где m^* – зонная электронная масса, R_H – коэффициент Холла, но это соотношение справедливо лишь для простой однозонной модели. Реальная зонная структура намного сложнее, 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 полной величины параметра, которая включает в себя еще внутризонное рассеяние, а также межзонное типа электроны-электроны и дырки-дырки. Поэтому при определении g через, например, ρ_0 и λ_c всегда переоценивают скорость уменьшения T_c. Более корректно проводить 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} относятся к одному и тому же типу электронного взаимодействия, независимо от конкретной топологии поверхности Ферми. Таким образом, для правильных заключений требуется именно комплексный подход к изучению влияния контролируемого внесения дефектов на сверхпроводящие свойства материалов.

В период 2011 – 2015 гг. таким исследованиям нами были подвергнуты новые сверхпроводники систем: Ba(Ca)-Fe(Co)-As, Sc-Ir-Si, La-Pt-Ge, Ln-Ni-B-C (Ln=Lu, Y, Er, Ho), La-Ru-Si, Mo_3Al_2C с предполагаемым аномальным типом спаривания.

Как видно из рисунка 3.1, масштаб деградации сверхпроводимости исследованных систем при облучении быстрыми нейтронами меняется в широком интервале флюенсов. Исключение составляют Mo_3Al_2C и FeSe.

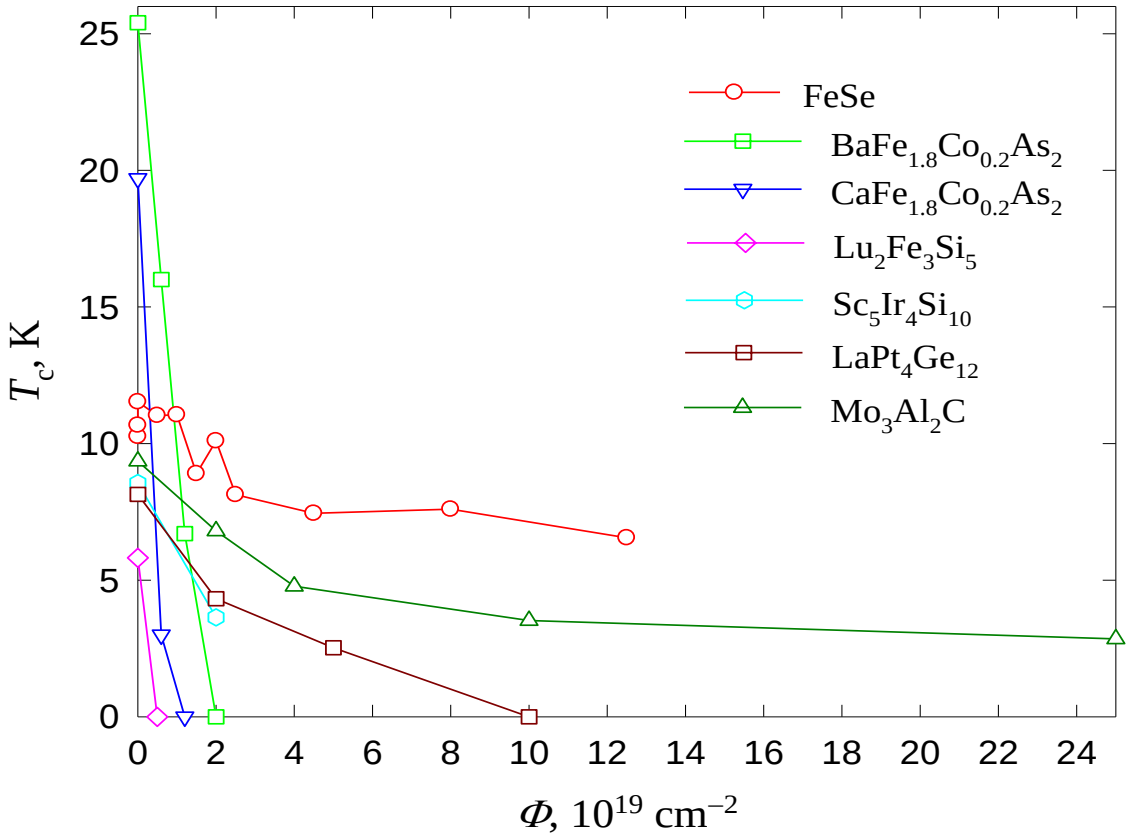


Рисунок 3.1 - Температура сверхпроводящего перехода T_c как функция флюенса облучения быстрыми нейтронами Ф.

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, причем 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.

Однако поскольку концентрация радиационных дефектов зависит не только от флюенса облучения, но и, в большей степени, от структурных особенностей данного соединения, то для определения относительной концентрации дефектов удобнее использовать пропорциональную ей величину - остаточное электросопротивление ρ_0 (рисунок 3.2).

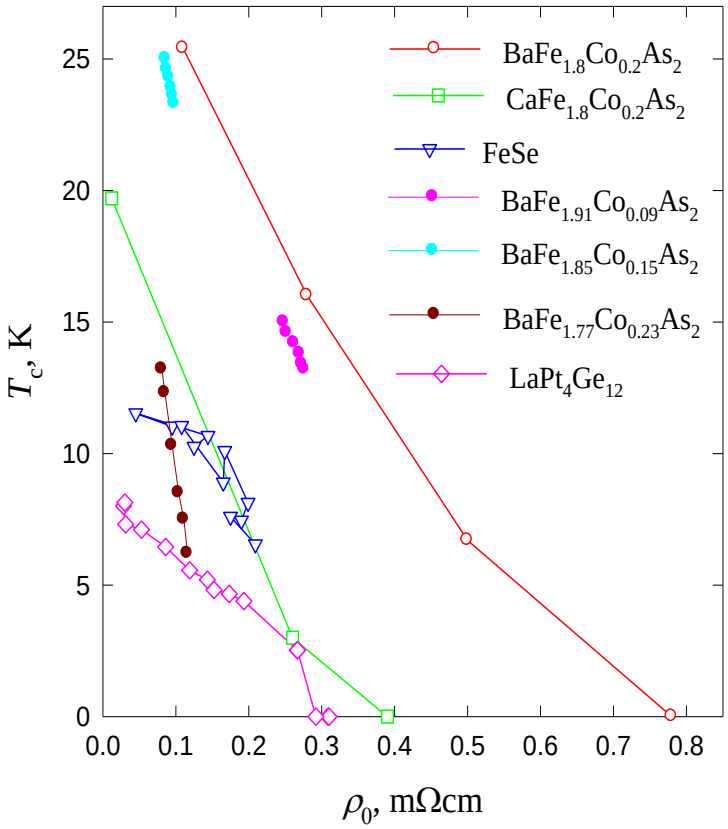


Рисунок 3.2 - T_c как функция остаточного электросопротивленияρ_0. Светлые точки – наши результаты по облучению быстрыми нейтронами. Темные точки – облучение 3 МэВ протонами.

Действительно, T_c как функция ρ_0 для соединений типа (Ba, Ca)$Fe_{2-x}Co_xAs_2$, FeSe и $LaPt_4Ge_{12}$ 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 является следствием меньшей стабильности радиационных дефектов в этом соединении по сравнению с другими.

Отметим, что корректно определить g из наклона второго критического поля для (Ba, Ca)$Fe_{2-x}Co_xAs_2$ и FeSe оказывается затруднительным, так как из-за значительных сверхпроводящих флуктуаций при $T > T_c$ и существенной неоднородности образцов по составу функции $H_{c2}(T)$ оказываются сильно нелинейными (с положительной кривизной при $H < 0.5$ *Тл* и положительной кривизной при $H > 5$ *Тл*). Тем не менее, в случае $Lu_2Fe_3Si_5$, $LaPt_4Ge_{12}$, $Sc_5Ir_4Si_{10}$ хорошая линейность зависимостей $H_{c2}(T)$ позволяет провести сравнение

с теорией (рисунок 3.3); во всех случаях $T_c \rightarrow 0$ при $g \sim 1.5$ (случай $Lu_2Fe_3Si_5$ показан на вставке на рисунке 3.3), что на фактор ~5 больше $g_c = 0.28$. Проведенные различными способами оценки в случае (Ba, Ca)$Fe_{2-x}Co_xAs_2$ и FeSe также показывают существенно более медленное подавление сверхпроводимости, чем следует из уравнения Абрикосова-Горькова.

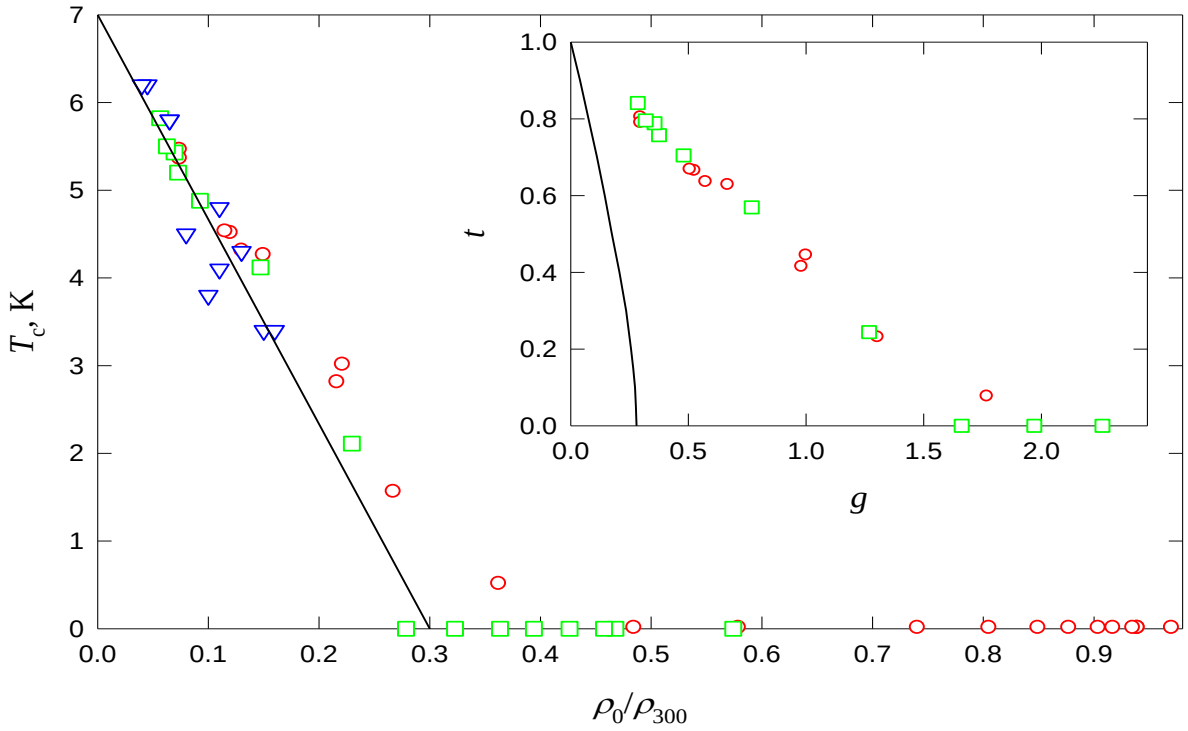


Рисунок 3.3 -T_c как функция приведенного электросопротивления ρ_0/ρ_{300} для облученных и отожженных поликристаллических (o) и монокристаллических (□) образцов $Lu_2Fe_3Si_5$, монокристаллов $(Lu\text{-}R)_2Fe_3Si_5$ (R=Y, Sc, Dy) (▽); сплошная линия проведена через экспериментальные точки. На вставке показана зависимость $t = T_c/T_{c0}$от $g = \hbar/(2\pi k_B T_{c0}\tau)$ для поликристаллических (o) и монокристаллических (□) образцов $Lu_2Fe_3Si_5$; сплошная линия – модель Абрикосова-Горькова.

Рисунок 3.3 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).

Качественно отличное поведение сверхпроводящих свойств наблюдается при облучении соединения Mo_3Al_2C, которое было выбрано как пример предполагаемого соединения с электрон-фононным взаимодействием. Относительно большая величина электросопротивления ρ_0 и ее слабая температурная зависимость (рисунок 3.4) свидетельствуют о том, что длина свободного пробега l_{tr} близка к межатомному расстоянию (правило Иоффе-Регеля), т.е. это соединение имеет сильно разупорядоченную структуру.

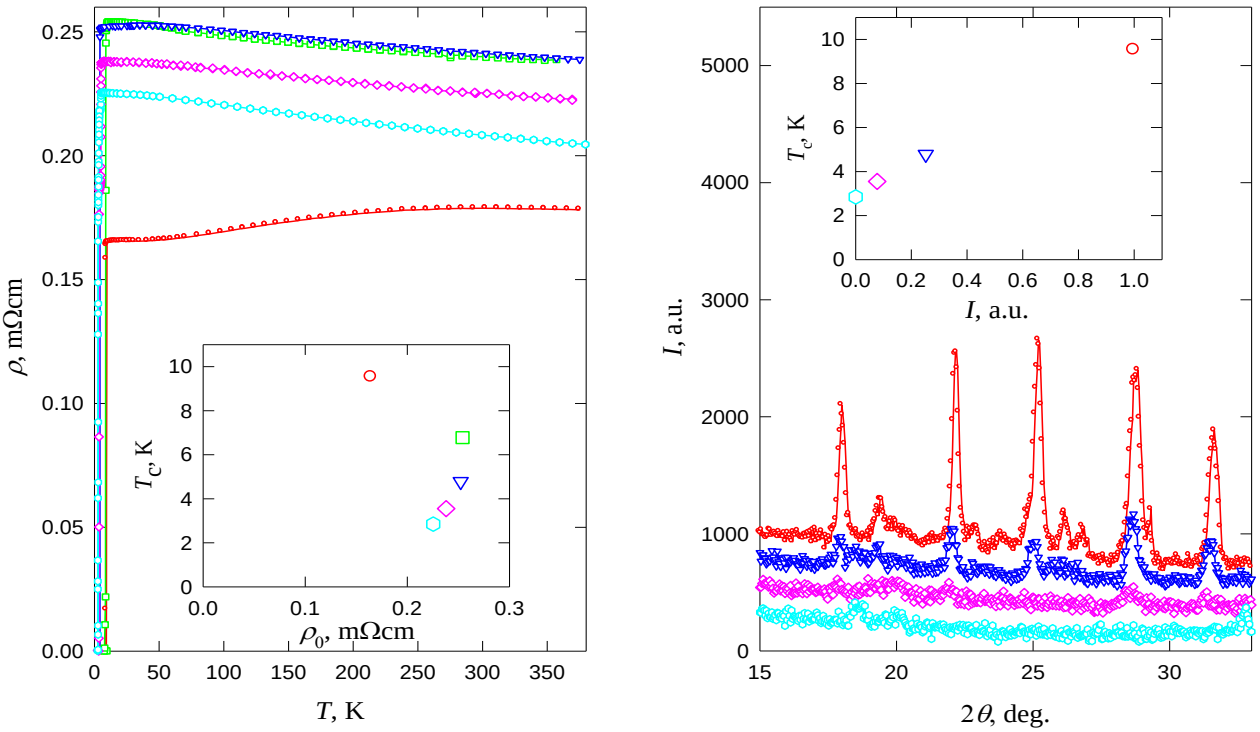


Рисунок 3.4 - Температурная зависимость электросопротивления ρ (слева) и рентгенограммы (справа) исходного (○) и облученных флюенсами $2 \cdot 10^{19}$ см$^{-2}$ (□), $4 \cdot 10^{19}$ см$^{-2}$ (▽), $1 \cdot 10^{20}$ см$^{-2}$ (◊), $2.5 \cdot 10^{20}$ см$^{-2}$ (⌂) образцов Mo_3Al_2C. На вставках – T_c как функции ρ_0 и средней интегральной интенсивности структурных рефлексов.

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) или увеличению (как в Mo_3Ge) $N(E_F)$ и T_c, должны приводить лишь к незначительным эффектам, возникающих при дополнительном разупорядочении, возникающем при облучении. Действительно, облучение Mo_3Al_2C приводит (рисунок 3.4) к слабым изменениям ρ (или величины l_{tr}), коэффициента Холла R_H (концентрации носителей заряда) и $-dH_{c2}/dT$ (т.е. 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, так что причины уменьшения T_c в Mo_3Al_2C остаются неясными.

Отметим, что структурное состояние в Mo_3Al_2C, 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 3.4). 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 изменяется, а изменения плотности состояний $F(\omega)$ минимальны, так что в случае Mo_3Al_2C 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.

Такое 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 необходимо изучить поведение тех экспериментальных величин, которые прямо или косвенно связаны с характеристиками спектра квазичастиц, являющихся переносчиками куперовского спаривания.

Исследование поведения электросопротивления $\rho(T)$, температуры сверхпроводящего перехода T_c и второго критического поля $H_{c2}(T)$ при облучении соединения YNi_2B_2C тепловыми нейтронами и последующем высокотемпературном изохронном отжиге в интервале температур $T_{ann}=(100 - 1000)^0$C показало, что облучение материала флюенсом $1\cdot10^{19}$ см$^{-2}$ приводит к подавлению сверхпроводимости (рисунок 3.5).

Полученное разупорядоченное состояние является обратимым, т.е. исходные величины $\rho(T)$, T_c и $H_{c2}(T)$ практически полностью восстанавливаются при отжиге до 1000^0C. Для образца в сверхпроводящем состоянии (T_c = (5.5 – 14.5)K) наблюдается квадратичная зависимость $\rho(T)= \rho_0 + a_2T^2$, причем значение коэффициента a_2, пропорционального квадрату плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, от флюенса практически не изменяется.

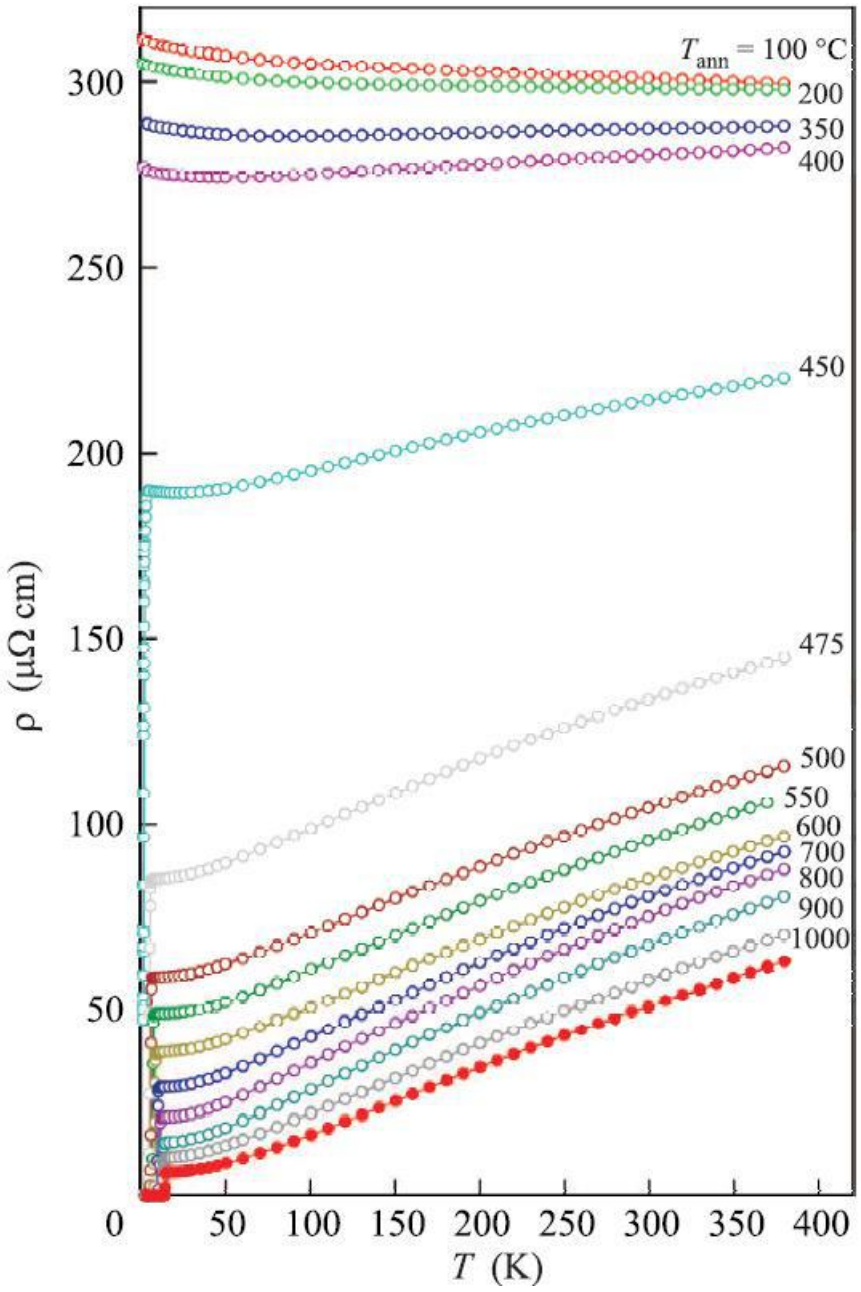


Рис. 8.3.5. Температурные зависимости электросопротивления образца YNi_2B_2C в исходном состоянии и после облучения флюенсом $1 \cdot 10^{19}$ см$^{-2}$ с последующими изохронными отжигами при указанных температурах.

Вид зависимости T_c от ρ_0 можно интерпретировать как подавление двух сверхпроводящих щелей Δ_1 и Δ_2, причем $\Delta_1 \sim 2\Delta_2$, а скорость деградации Δ_1 примерно в 3 раза выше, чем Δ_2. Зависимости dH_{c2}/dT от ρ_0 и T_c можно описать соотношениями для сверхпроводимости в промежуточном пределе (когда длина когерентности ξ_0 порядка длины свободного пробега l_{tr}) в предположении приблизительно постоянной плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$. (Рисунки 3.6 –3.7).

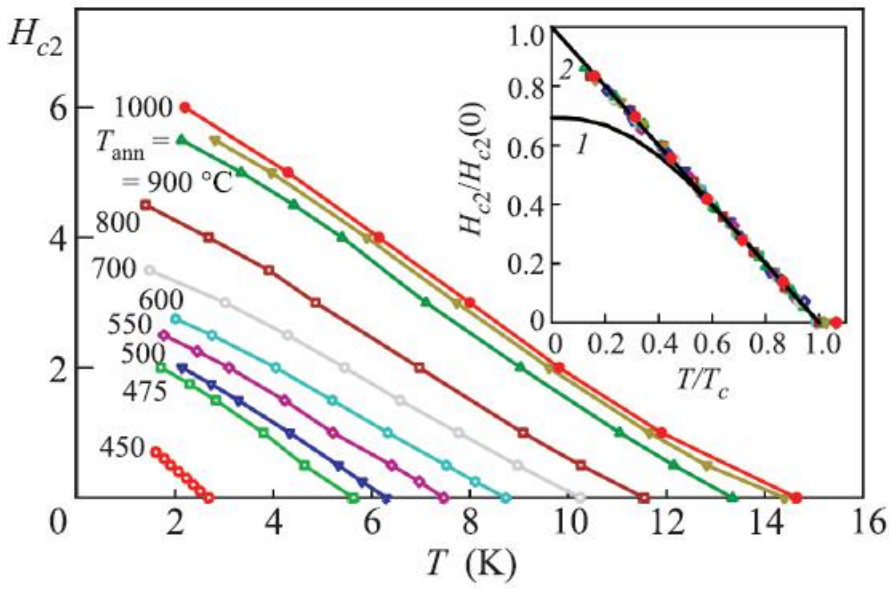


Рис. 3.6 - Температурные зависимости второго критического поля $H_{C2}(T)$ для образца YNi_2B_2C. Обозначения кривых те же, что и на рисунке 3.5. На вставке показаны кривые в приведенных координатах: 1 – теоретическая кривая в рамках HW-модели в грязном пределе; 2 – линейная зависимость.

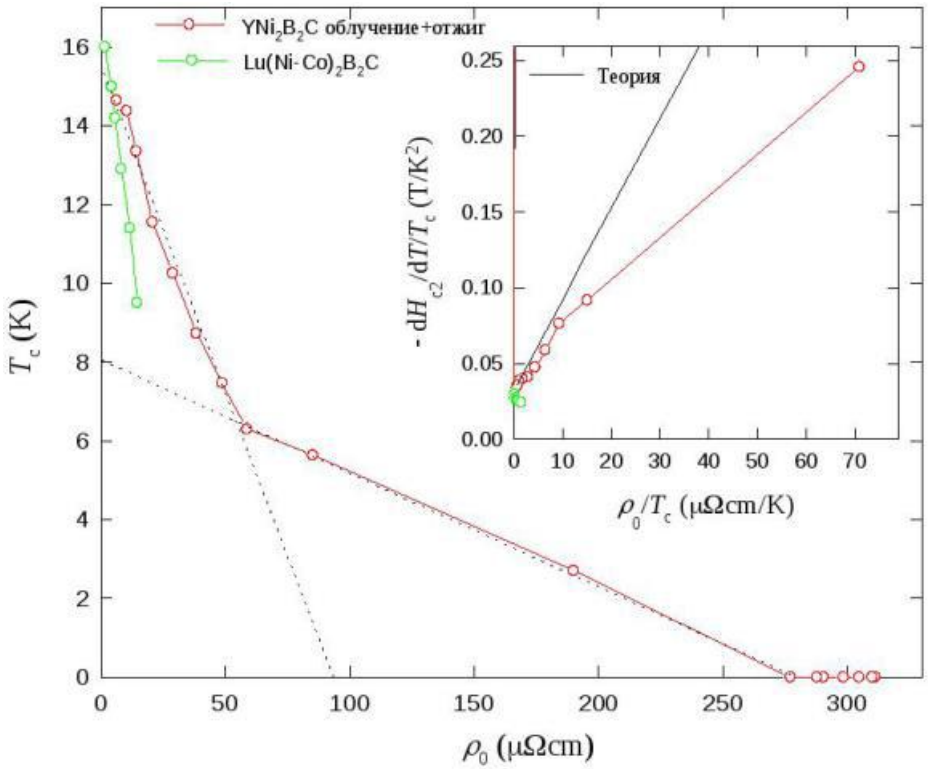


Рисунок 3.7 - ЗависимостиT_cи dH_{C2}/dT (вставка) от ρ_0 для YNi_2B_2C (1) и допированного соединения $Lu(Ni_{1-x}Cox)_2B_2C$. Пунктирные линии проведены через экспериментальные точки, сплошная линия на вставке показывает ожидаемое поведение dH_{C2}/dT в грязном пределе.

Наклон второго критического поля $-dH_{c2}/dT \approx c_1T_c + c_2\rho_0$, где коэффициенты c_1 и c_2 зависят только от зонных параметров v_F и $N(E_F)$. Полагая зонные параметры неизменными, что согласуется с наблюдаемыми слабыми изменениями параметра a_2, получим линейную зависимость $-1/T_c \cdot dH_{c2}/dT = c_1 + c_2 \cdot \rho_0/T_c$, которая показана прямой линией на вставке

рисунка 3.7. Отметим, что для системы $Lu(Ni_{1-x}Co_x)_2B_2C$ наблюдают значительное отклонение от линейной зависимости (вставка на рисунке), что явно связано со значительным уменьшением $N(E_F)$ при допировании.

Наблюдаемое поведение сверхпроводимости в YNi_2B_2C при облучении указывает на то, что это соединение относится к необычным сверхпроводникам со знакопеременной сверхпроводящей щелевой функцией. Тем самым подтверждено, что быстрая и полная деградация сверхпроводимости при разупорядочении при отсутствии существенного изменения зонных параметров, таких как плотность электронных состояний и др., характерная для систем с аномальным типом спаривания, имеет место не только для Cu- и Fe-содержащих высокотемпературных сверхпроводников и систем с тяжелыми фермионами, но и для некоторых других 3-х или 4-х компонентных сверхпроводящих соединений. Полученные результаты свидетельствуют о том, что круг соединений с предположительно нефононным механизмом сверхпроводимости значительно шире и, таким образом, необходим поиск новых экзотических сверхпроводников, в том числе с кристаллическими структурами типа $Lu_2Fe_3Si_5$, $LaPt_4Ge_{12}$, YNi_2B_2C.

В монокристаллах $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$, облученных быстрыми нейтронами, нами проведены измерения электросопротивления, коэффициента Холла, температуры сверхпроводящего перехода и производной второго критического поля по температуре. Обнаружено линейное возрастание с концентрацией x значения производной от температуры сверхпроводящего перехода T_c по ρ_{sc} (где ρ_{sc} – предпереходное значение удельного электросопротивления). Малые изменения значения коэффициента Холла, а также квадратичная форма электронного вклада в сопротивление указывают на отсутствие существенных изменений топологии поверхности Ферми при облучении. Наклон второго критического поля dH_{c2}/dT для направлений ab и c в зависимости от ρ_{sc} находится в разумном согласии с предположением о постоянстве зонных параметров.

Нами также проведен синтез и исследования монокристаллических образцов системы RFe_2As_2 (R=Ca, Sr, Ba, Eu), которая является родоначальником большого класса железосодержащих высокотемпературных сверхпроводников типа 122. Сверхпроводимость в системе 122 возникает как при электронном или дырочном допировании различными элементами, так и при приложении высокого давления. Получены оригинальные результаты о поведении температурных и полевых зависимостей коэффициентов Холла для двух ориентаций магнитного поля $B||c$ и $B||ab$ (рисунок 3.8).

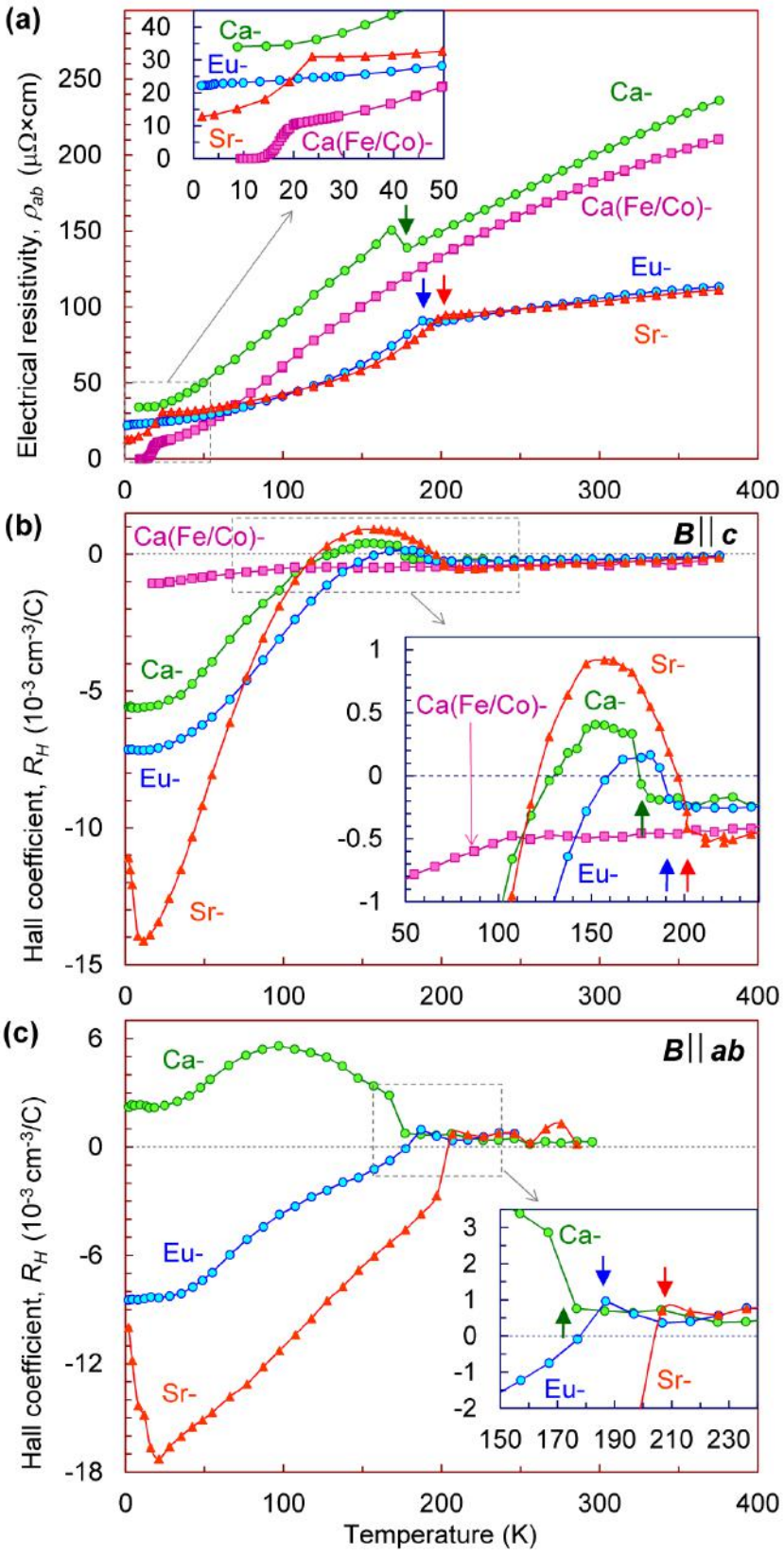


Рисунок 3.8 - Температурные и полевые (на вставках) зависимости электросопротивления и коэффициентов Холла соединений RFe_2As_2.

К настоящему времени остается не выясненным вопрос о типе (s- или d-) спаривания в новом сверхпроводнике додекабориде бора ZrB_{12}, прояснение которого представляется возможным с помощью анализа отклика системы на радиационное воздействие. В 2016 году

наши усилия были сконцентрированы на рентгено- и нейтронографической поддержке попыток синтеза необходимого для таких исследований однофазного сверхпроводящего кристалла. Как показали эксперименты, наиболее легко синтезируется чистый ZrB_2. На рисунке 3.9 приведена рентгенограмма синтезированного образца ZrB_2.

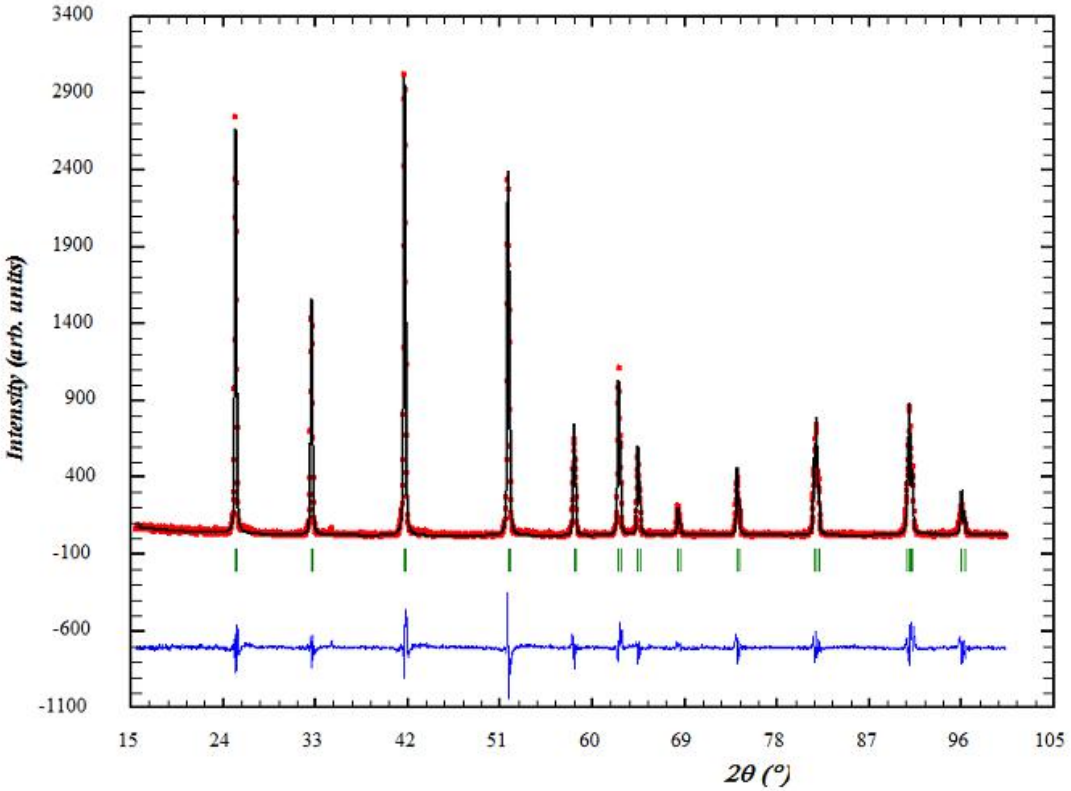


Рисунок 3.9 - Рентгенограмма синтезированного образца ZrB_2.
Красные точки – эксперимент, огибающая – расчет, нижняя синяя – разность между расчетом и экспериментом.
Штрихи – угловые положения рефлексов.

Путем подбора условий синтеза удалось добиться появления в образцах искомой фазы ZrB_{12}. Однако они содержали также значительную примесь (~40%) других фаз на основе бора (рисунок 3.10).

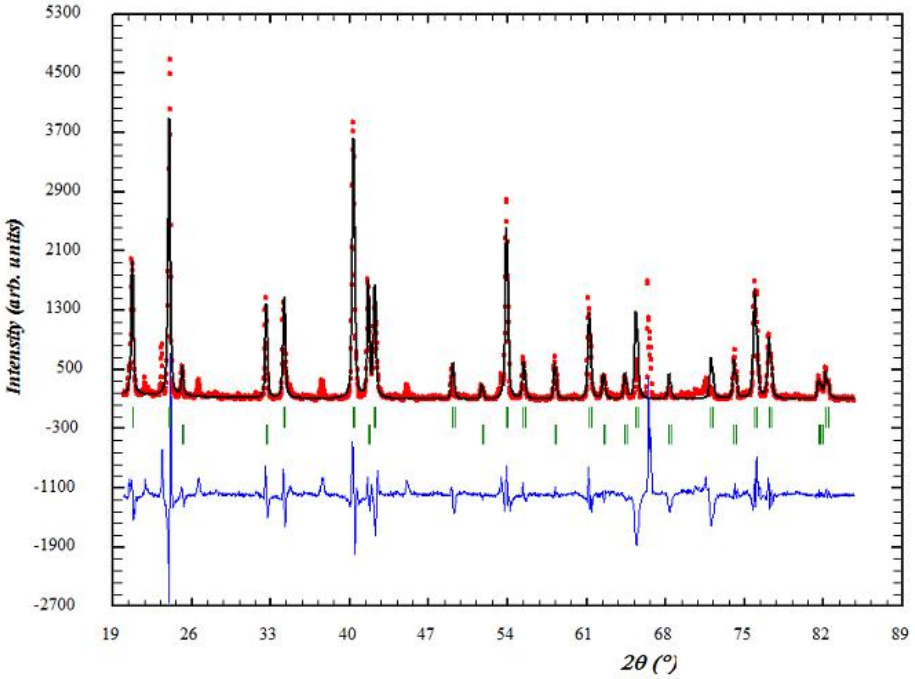


Рисунок 3.10 - Рентгенограмма образца ZrB_{12}+ примеси.
Красные точки – эксперимент, нижняя линия – разность между расчетом и экспериментом. Штрихи – угловые положения рефлексов: верхние - . ZrB_{12}, нижние - ZrB_2.

Анализ подтвердил, что соединение ZrB_{12} имеет гранецентрированную кубическую структуру (пространственная группа Fm3m - №225) с параметром решетки a = 7.4114±0.0003 Å, объем ячейки равен 407.09±0.02 $Å^3$. Кристаллическая решетка состоит из кубооктаэдров атомов бора, центрированных атомами циркония, расположенных в углах куба и в центре граней (рисунок 3.11).

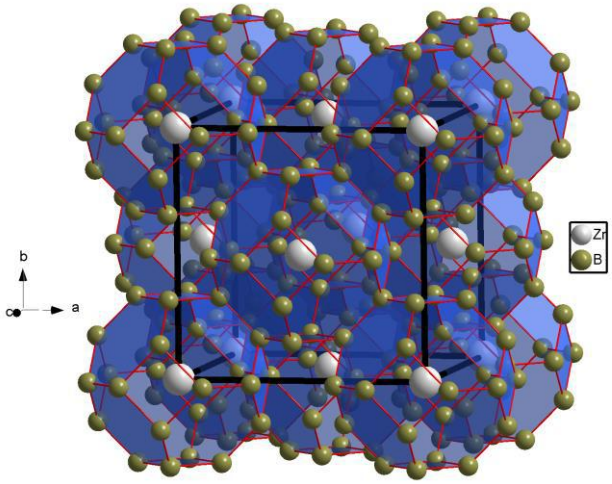


Рисунок 3.11 - Кристаллическая решетка ZrB_{12}.
Расстояния цирконий – бор в кубооктаэдрах составляет 2.75 Å. Наблюдаются два типа расстояний B-B: короткие внешние кубооктаэдров 1.68 Å и внутренние длинные – 1.78 Å.

Работы по получению однофазных образцов продолжаются.

Выполнены рентгеновские и нейтронные структурные исследования в рамках отработки технологии получения сверхпроводящих монокристаллических пленок системы

$Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}/SrTiO_3$. Исследовались составы x=0.12, 0.13, 0.14, 0.145 (недолегированная область фазовой диаграммы соединения $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$) с различной ориентацией оси ***c*** в плоскости подложки, после различной температурной обработки для получения вариаций содержания кислорода в системе. Изучено влияния изменения уровня допирования и степени нестехиометрического беспорядка на физические свойства $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ на поликристаллических образцах. Для примера на рисунке 3.12 представлена нейтронограмма образца $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ (x=0.15).

Установлены корреляции между изменением структурных параметров с концентрацией ***x*** (рисунок 3.13) и с изменениями температуры сверхпроводящего перехода (рисунок 3.14).

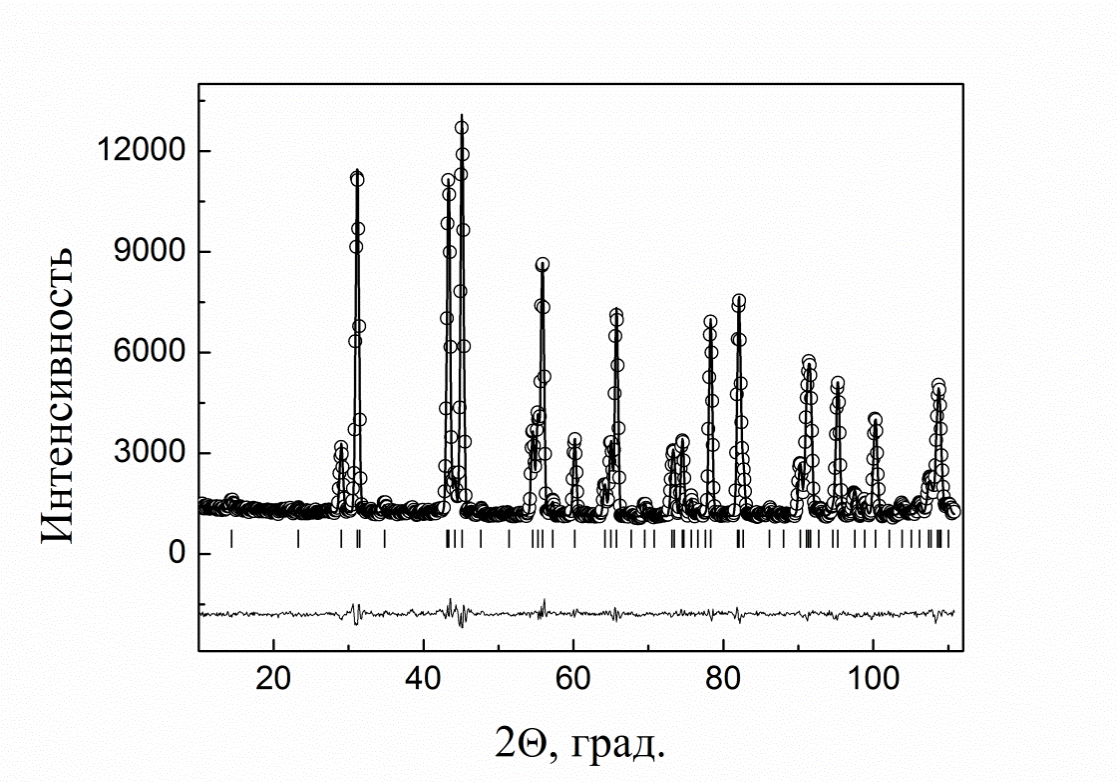


Рисунок 3.12 - Нейтронограмма$Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$.
Кружки – эксперимент, огибающая линия – расчет, нижняя линия – разность между расчетом и экспериментом, штрихи – угловые положения рефлексов.

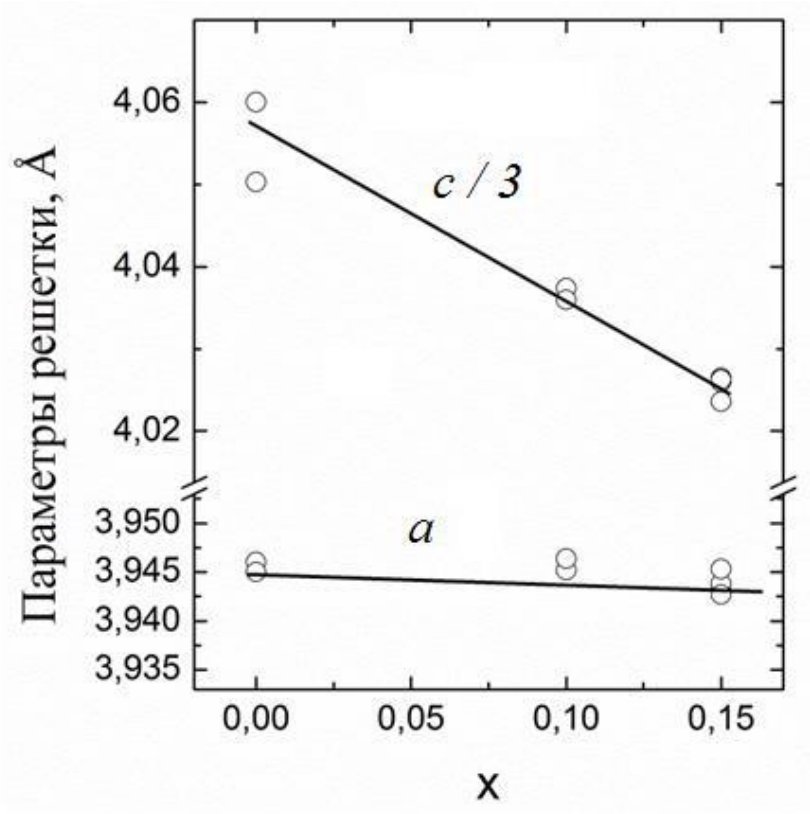


Рисунок 3.13 - Зависимость параметров решетки ***a, c*** от концентрации церия.

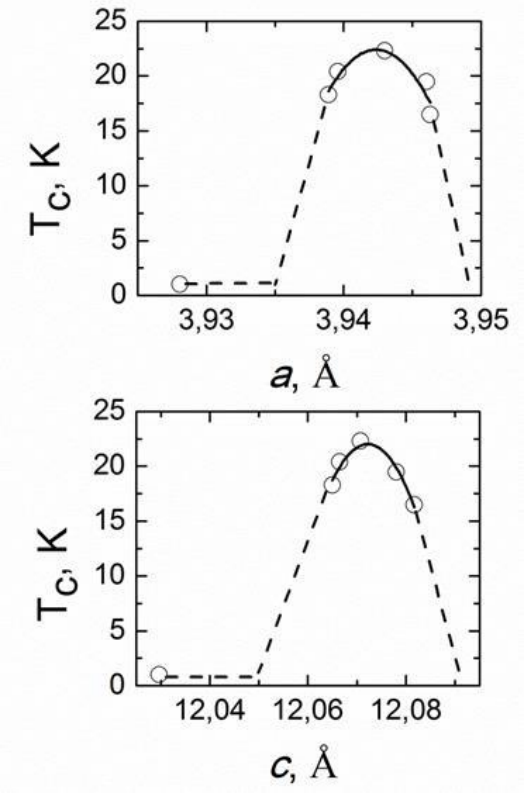


Рисунок 3.14 - Изменение T_c с параметрами решетки.

Работы выполнялись совместно с Лабораторией полупроводников и полуметаллов и Лабораторией прецизионных сплавов и интерметаллидов ИФМ УрО РАН.

4. Особенности структурного состояния и физических свойств широкозонных полупроводников с концентрацией примесей 3d-ионов вблизи порога растворимости

Произошедший в последние годы гигантский прогресс в области емкости жестких дисков компьютеров был обеспечен появлением нового поколения сверхчувствительных магнитных головок, действие которых основано на спиновой поляризации тока. Большой интерес для разработки подобных приборов представляют вещества, которые обладали бы дальним магнитным порядком при комнатной температуре, но при этом сохраняли бы полупроводниковый характер своих транспортных свойств. Одним из направлений поиска таких веществ является легирование полупроводников магнитными примесями – получение разбавленных магнитных полупроводников (РМП). К сожалению, предел растворимости в полупроводниках, как правило, не высок для ионов, обладающих сильной магнитоактивностью, однако, изучая системы РМП, можно выявить некоторые закономерности формирования их свойств.

Полученные в результате легирования соединения обычно рассматриваются как состоящие из двух взаимодействующих подсистем: первую образуют электроны проводимости и электроны валентной зоны; вторую – совокупность локализованных магнитных моментов на статистически распределенных магнитных атомах. Помимо целенаправленного формирования дальнего магнитного порядка в полупроводниках, существуют другие требования, предъявляемые к РМП со стороны спинтроники. Ими являются: высокая подвижность носителей заряда и время спиновой когерентности. Указанные характеристики требуют знаний деталей зонной структуры соединений и способов их эффективного варьирования. С точки зрения конструирования электронно-оптических приборов на базе наиболее перспективных для этой цели РМП с матрицами $A^{II}B^{VI}$ интересны внутрицентровые переходы внедренных магнитоактивных ионов. Обе группы свойств – зонных и магнитных – оказываются привязанными к тонким особенностям кристаллической структуры полученного допированного соединения; особенно это значимо, когда в качестве допанта используются 3*d*- ионы разного сорта. Их внешняя несферическая, в общем случае, *d*- оболочка должна задавать в соединении параметры межатомных взаимодействий и электронного строения для локального окружения, отличные от действующих в однородной матрице, и всё это будет формировать тенденции к трансформации исходной кристаллической структуры.

Как стало ясно в последние годы, прикладное значение объёмных РМП с матрицами $A^{II}B^{VI}$ утрачивает свою актуальность ввиду существенных трудностей получения в них ферромагнетизма при нормальных условиях. (Более интересные результаты в этом отношении даёт понижение размерности РМП в тонких плёнках и нанопроволоках.) Однако вскрывшиеся при их интенсивном изучении фундаментальные проблемы физики конденсированного состояния, охватывающие широкий круг вопросов относительно закономерностей изменения зонной структуры и возможности реализации концентрационных фазовых переходов при изоморфных замещениях, оставляют названные вещества важными и интересными объектами исследования. Дополнительно следует отметить не выясненную до конца роль собственной дефектности структуры «чистых» полупроводников $A^{II}B^{VI}$ (определяющей «капризность синтеза» образцов) в формировании свойств обсуждаемых материалов.

Целью наших исследований является получение с помощью нейтронно-дифракционных методов данных об особенностях структурного состояния и физических свойств широкозонных полупроводников с 3d-ионами. В течение последних шести лет проведена большая экспериментальная работа на кристаллах соединений $A^{II}B^{VI}$ (включая их некоторые квазибинарные системы с катионным, анионным замещением), легированных малым количеством ионов 3*d*- переходных металлов (с содержанием 3*d*- примеси порядка 0.0001÷0.0050 в формульной единице). В настоящее время наше исследовательское внимание сосредоточено на монокристаллах широкозонных полупроводников ZnS(Se):M (M=V, Cr, Fe, Co, Ni) с повышенным содержанием легирующей примеси ~10 ат.%. При этом на базе легируемых магнитоактивными ионами систем $A^{II}B^{VI}$, включая возможности легирования разных матриц и варьирование катионного, анионного замещения в системах квазибинарных твёрдых растворов, представляется интересным установить тенденции к упорядочениям 3*d*- ионов и индуцированных в твёрдом растворе атомных смещений различного характера, которые, возможно, могли бы способствовать как повышению предела растворимости магнитоактивной примеси в объёме, так и построению систем нанокластеров, на базе которых могут быть предприняты попытки формирования высокотемпературного магнитного порядка в полупроводнике.

Результаты исследований:

Нами надёжно установлено, что в реальной кристаллической структуре слабо легированных 3*d*- примесью кристаллов соединений $Zn_{1-x}M_xB^{VI}$ (B^{VI}=O, S, Se, Te; *M*=V, Cr, Fe, Co, Ni; x~0.0001÷0.0050) в окрестности 3*d*- иона при несферичности его недостроенной d-оболочки формируются массивы беспорядочных искажений, обусловленных сдвиговыми атомными смещениями. Отклонения ионов от своих позиций в идеальной кристаллической решётке при этом весьма малы (грубая оценка из данных, полученных при комнатной температуре, даёт среднюю величину относительного смещения менее одного процента), однако протяжённость искажённых областей имеет порядок 1-10 нм. С охлаждением кристаллов, при эллипсоидальной форме структурных неоднородностей их размеры увеличиваются, а пространственная топология проявляет зависимость от типа ян-теллеровского иона по отношению к формируемой локальной деформации. (В случае легирования соединений II-VI ионами кобальта, теоретически не являющимися ян-теллеровскими в кубическом поле, нанообласти структурных искажений также имеют место, однако их форма близка к сферической. С охлаждением относительные величины отдельных смещений внутри них уменьшаются, а сами области не разрастаются.) В качестве примера, оценки средних размеров структурных неоднородностей вдоль разных кристаллографических направлений при двух температурах для кубического кристалла ZnSe, легированного разными 3*d*- ионами, приведены в таблице 4.1. Рисунок 4.1 иллюстрирует усреднённое представление об искажениях, индуцируемых 3*d*- ионами с сильным дестабилизирующим влиянием в полупроводниковой матрице: в кристаллической решётке, содержащей ионы V и Ni с охлаждением усиливается тригональность деформаций; ионы Cr, Fe, тяготеют к индуцированию тетрагональных искажений.

На базе кубической структуры в ряду матриц ZnS, ZnSe, ZnTe при их легировании одной и той же 3*d*- примесью выявлена следующая закономерность: амплитуды атомных смещений внутри неоднородно искажённых областей и средняя протяжённость структурной

неоднородности увеличиваются. Установленное означает усиление реакции кристаллической решётки на возмущение, индуцируемое 3*d*- ионом для приведённого ряда соединений II-VI.

Таблица 4.1. Величины корреляционных длин *L* (nm) для разных типов сдвиговых смещений ионов в кристаллах $Zn_{1-x}M_xSe$ (*M*= магнитоактивный 3*d*- 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

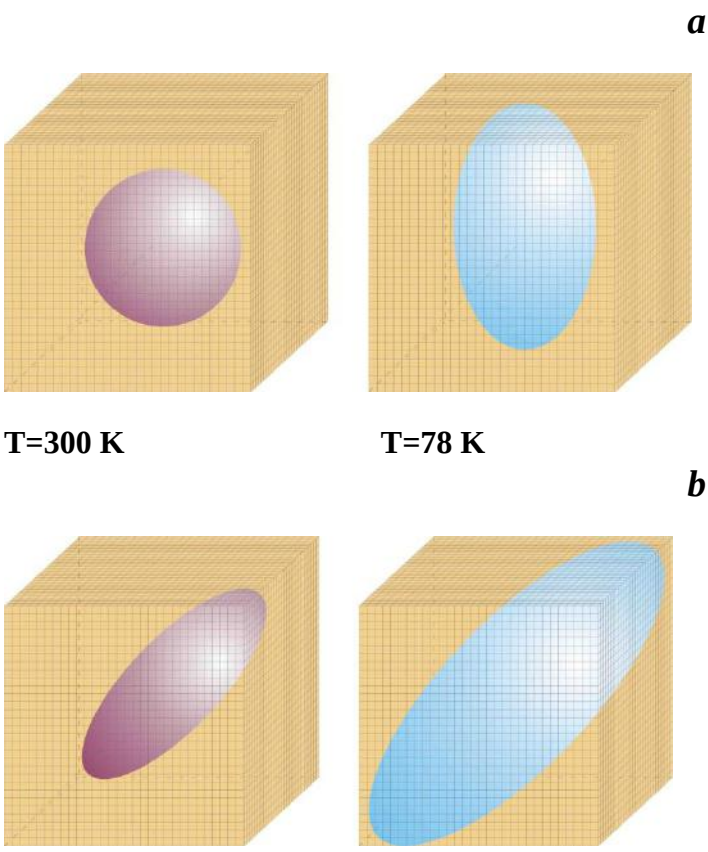


Рисунок 4.1 - Иллюстрация к существованию неоднородно-деформированных областей в кубической решётке кристалла ZnSe, легированного малым количеством 3*d*- примеси с сильным дестабилизирующим влиянием. Форма усреднённой нанообласти и изменение её пространственной топологии с температурой:
a) при легировании Cr, Fe;
b) при легировании V, Ni.
Клеточка куба, содержащего эллипсоидальную неоднородность, соответствует одной кубической элементарной ячейке.

Получены данные о возможностях формирования длинноволновых модулированных структур в подсистеме наноразмерных структурных неоднородностей с повышением уровня легирования полупроводниковых матриц II-VI (рисунок 4.2). Квазипериодичность устанавливается вдоль кристаллографических направлений высокой симметрии и может

формироваться через корреляции, как между поперечными, так и между продольными атомными смещениями. Нейтронографические результаты, представленные рисунком 4.2, являются очевидным указанием на присутствие флуктуаций в однородном по объёму распределении ионов 3*d*- примеси.

На основе дифракционных данных (примеры на рисунках 4.3-4.4) охарактеризована неоднородность поля деформаций, возникающего в кристаллах $Zn_{1-x}M_xS$ (Se) (*M*=V, Fe, Ni; *x*~0.05÷0.10) с приближением содержания чужеродного 3*d*- иона к его пределу растворимости в исходном двойном соединении. Показано, что при высоком уровне легирования неоднородно деформированные состояния охватывают макрообъёмы в кристаллах РМП и являются результирующим состоянием, образованным множественными скоплениями локальных решёточных деформаций. Неоднородность деформации при высоком уровне легирования указывает на существенные отклонения в распределении ионов 3*d*- примеси от однородного по объёму.

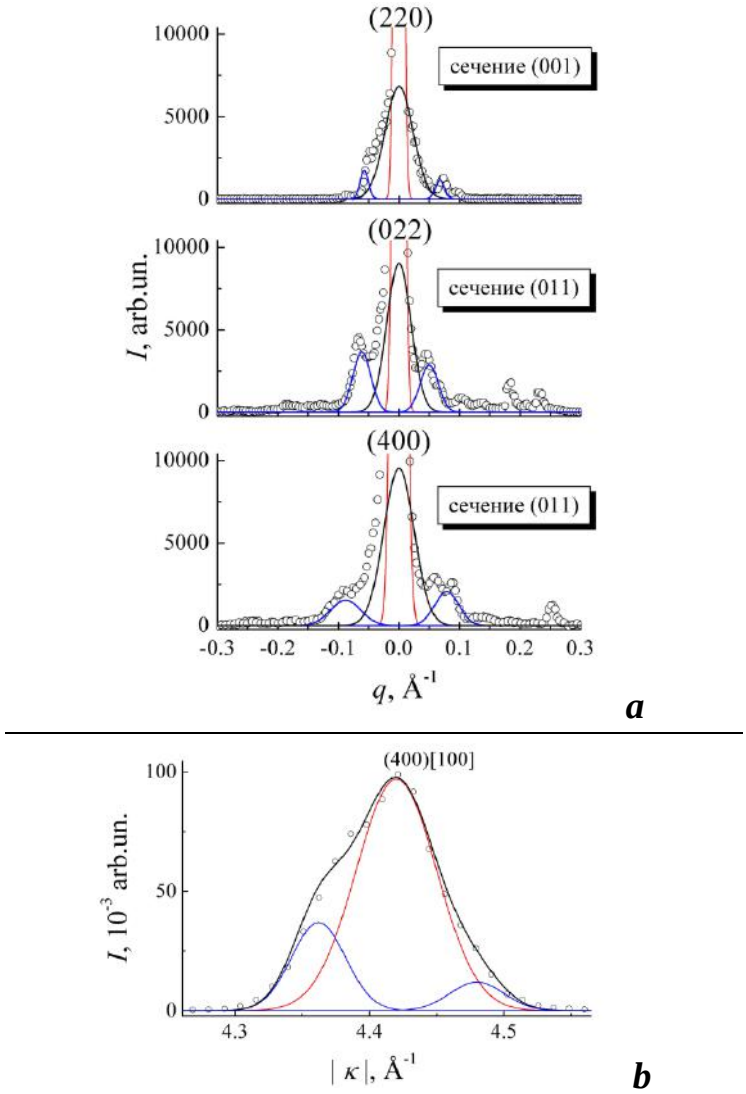


Рисунок 4.2 - Сателлиты на дифракционных картинах в окрестности структурных брэгговских рефлексов – признаки формирования длинноволновых модулированных структур:

a) в кристалле $Zn_{0.997}Ni_{0.003}Te$ с осями вдоль [1 $\bar{1}$ 0], [100] и [011] на базе корреляций между поперечными атомными смещениями,

b) в кристалле $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$ вдоль [100] на базе корреляций между продольными атомными смещениями. *T*=300 K

Нами развита методика изучения подобных внутренних деформаций путём анализа их проявлений на нейтронно-дифракционных картинах. В таблице 4.2 приведены данные обработки профилей структурных брэгговских рефлексов кристалла $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$, сканированных в радиальных направлениях. Из профилей, демонстрирующих аномальные формы (в виде очевидного выделения дополнительных вкладов) извлечены дифракционные

характеристики деформации. Представленные характеристики имеют высокие значения в сравнении с данными механического макронагружения чистого, весьма хрупкого, кристалла ZnSe. Таким образом, на базе локальных атомных смещений в макрообъёмах хрупкого полупроводникового кристалла реализуются весьма существенные микродеформации. Полученные нами данные на исследованных кристаллах $Zn_{1-x}M_xS$ (Se) (M=V, Fe, Ni; x~0.05÷0.10) дают указания на одновременное присутствие растяжений и сжатий вдоль разных кристаллографических направлений (в том числе и симметрично эквивалентных), которые не описываются простыми моделями деформации (одноосная деформация, деформация в плоскости и др.). Обнаруженное явление отражает формирование сложного поля решёточных микродеформаций в сильно легированных кристаллах и представляет повод к дальнейшим исследованиям в этом направлении.

Таблица 4.2 - Результаты профильного анализа структурных брэгговских рефлексов, измеренных в продольных направлениях на кристалле$Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$.

(Рефлекс) [направление сканирования]	Количество функций Гаусса в описании профиля	Обозначение компоненты в описании*	Положение максимума, $\|K_c\|$, Å^{-1}	Значение полуширины, Å^{-1}	I_i/I_1 **	$I_{I,i}/I_{I,1}$ ***	Межплоскостное расстояние d_i****, Å	Δd_i*****, Å	Относительная деформация ε****** отн. ед.
(111) [111]	1	–	1.918	0.045	–	–	3.276	–	–
(200) [100]	1	–	2.214	0.050	–	–	2.838	–	–
(113) [113]	1	–	3.670	0.082	–	–	1.712	–	–
(222) [111]	1	–	3.820	0.085	–	–	1.645	–	–
(220) [110]	2	1 2	3.129 3.085	0.055 0.033	– 0.22	– 0.13	2.008 2.037	– 0.029	– 0.014
(422) [211]	3	1 2 3	5.370 5.454 5.413	0.104 0.071 0.024	– 0.27 0.20	– 0.18 <0.01	1.170 1.152 1.161	– -0.018 –	– -0.015 –
(333) [111]	3	1 2 2'	5.735 5.687 5.753	0.148 0.038 0.047	– 0.30 0.40	– 0.08 0.13	1.096 1.105 1.092	– 0.009 -0.004	– 0.008 -0.004
(400) [100]	3	1 2, слева от 1 2, справа от 1	4.420 4.360 4.480	0.074 0.048 0.047	– 0.37 0.12	– 0.24 0.08	1.422 – –	– – –	– – –

Примечания.

* В случае моделирования картин рассеяния суммой функций Гаусса, обозначение компонентов разложения анализируемых профилей иллюстрирует рисунок 3.

** I_i/I_1 – отношение пиковой интенсивности компоненты к пиковой интенсивности наибольшей компоненты (для слабых компонент).

*** $I_{I,i}/I_{I,1}$ – относительная оценка по данным профильного анализа интегральных эффектов для слабых компонент.

**** d_i рассчитано из положения максимума каждой компоненты в описании экспериментальных данных.

***** Δd - абсолютное значение величины деформации, значение межплоскостного расстояния при этом вычислялось из положения максимума наибольшей компоненты в описании.

****** относительная величина макродеформации ε вычислялась по формуле: $\varepsilon = \Delta d_i/d_1$, где d_1 – значение межплоскостного расстояния, определяемого компонентой 1.

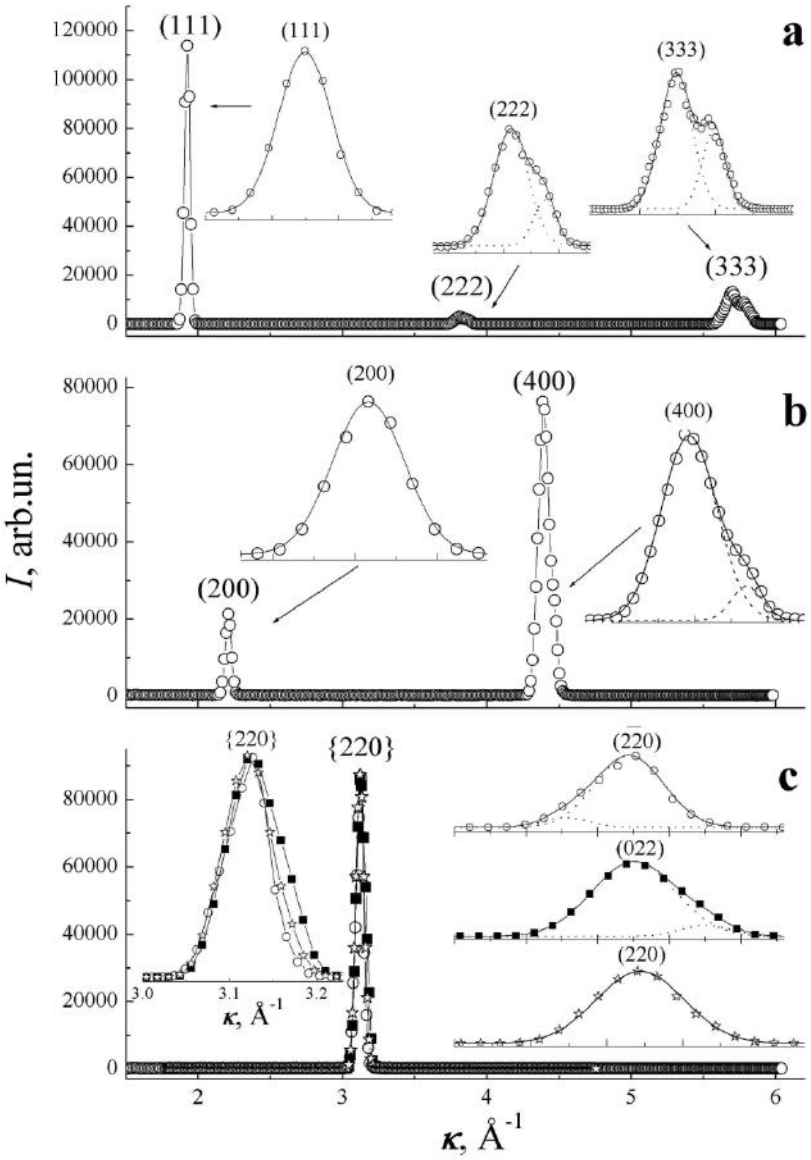


Рисунок 4.3 - Картины нейтронной дифракции в монокристалле $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$, измеренные при 300 К:

a – на плоскости (011) вдоль кристаллографического направления [111] относительно узлов обратной решетки (111), (222), (333); *b* – на плоскости (0 $\bar{1}$ 1) вдоль кристаллографического направления [100] относительно узлов обратной решетки 200 и 400; *c* – относительнобрэгговских отражений от семейства плоскостей {220} вдоль направлений <110> в сечениях обратной решетки разными плоскостями: ■ – (0 $\bar{1}$ 1), ○ – (111), ψ – (001). Вставки иллюстрируют дифракционные картины в увеличенном масштабе и результаты их профильного анализа. Символы – экспериментальные данные. Пунктиром показаны компоненты, моделирующие профиль брэгговского рефлекса, сплошной кривой указан итоговый результат подгонки.

В поликристаллах системы метастабильных кубических твёрдых растворов $Ni_{1-x}Zn_xO$ ($0.60 \le x \le 0.99$) обнаружено и исследовано предпереходное состояние ГЦК-ГПУ, базирующееся на зарождении сверхструктуры смещения с волновыми векторами q_1=(1/6 1/6 1/6)$2\pi/a_c$ и q_2=(1/3 1/3 1/3)$2\pi/a_c$ (a_c – параметр кубической элементарной ячейки) – рисунки 4.5 и 4.6.

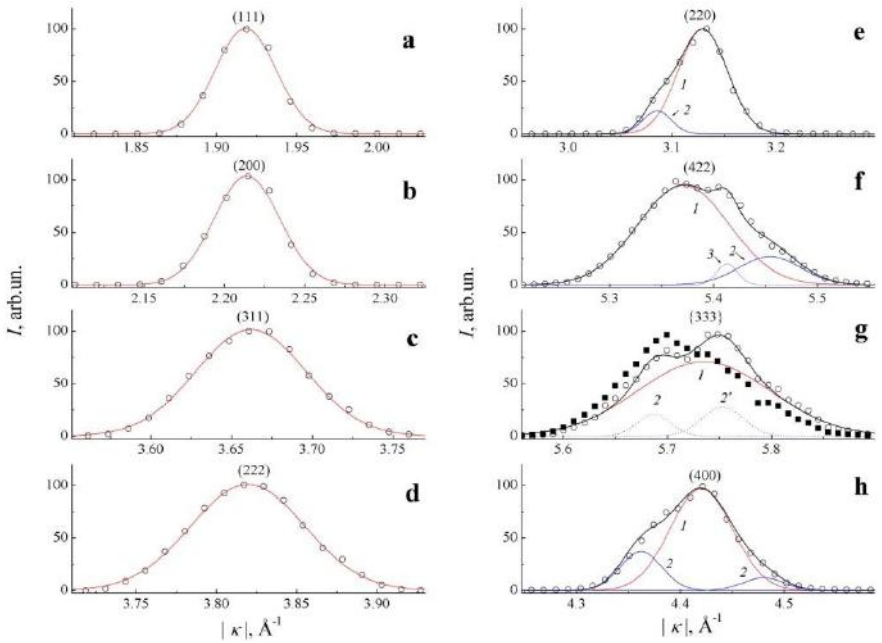


Рисунок 4.4 - Картины рассеяния нейтронов кристалла $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$, измеренные в радиальных направлениях через узлы: a) 111, b) 200, c) 311, d) 222, e) 220, f) 422, g) 333 (светлые кружки) и 3 $\bar{3}$ $\bar{3}$ (тёмные квадраты), h) 400.

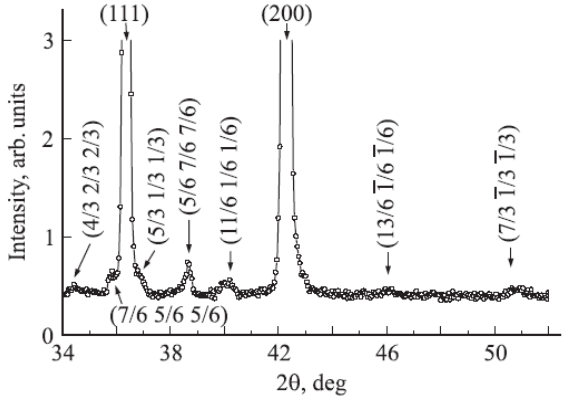


Рисунок 4.5 - Рентгеновская картина сверхструктурных диффузных максимумов поликристалла кубического соединения $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$.

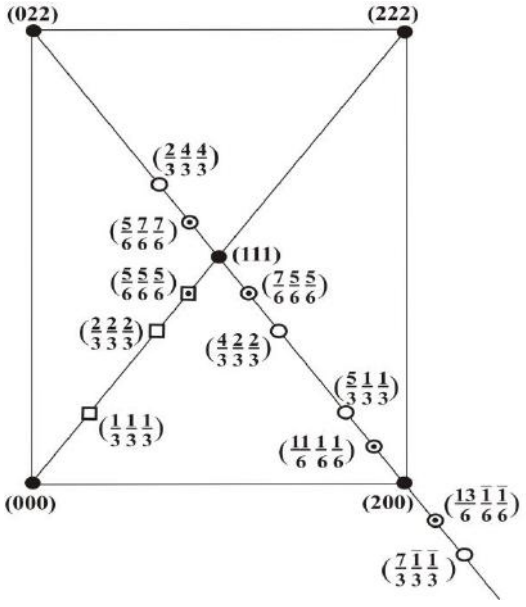


Рисунок 4.6 - Сечение обратной решётки плоскостью (0 $\bar{1}$ 1) поликристалла кубического соединения $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$, уточнённое в результате экспериментов рентгеновской и синхротронной дифракции.

В кристаллах соединений с основным структурным мотивом цинковой обманки $Zn_{1-x}M_xS$ (Se) (M=V, Fe, Ni; x~0.05÷0.10) и $Zn_{0.997}Ni_{0.003}Te$ также детектированы дополнительные отражения, соответствующие сверхструктурным узлам с векторами q_2 (рисунки 4.7, 4.8 и 4.9).

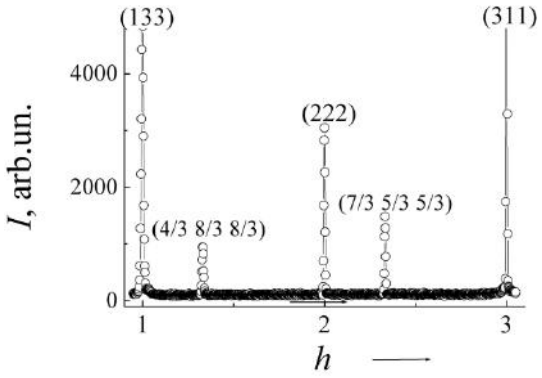


Рисунок 4.7 - Рефлексы коротковолновой сверхструктуры кристалла $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$ в сечении (110), на линии (133)<1 $\bar{1}$ $\bar{1}$>.

Для указанных кристаллов с высоким уровнем легирования установлены проявления тенденций к формированию политипов и к полному разупорядочению в укладке двойных плотноупакованных атомных слоёв. По нашему мнению, в формировании коротковолновых модуляций в рассмотренных соединениях II-VI с повышенным содержанием V, Fe и Ni проявляется та же самая тенденция к ГЦК ↔ ГПУ реконструктивному фазовому переходу, в котором ведущую роль играют смещения атомов исходной кристаллической решётки. Сложное расщепление на системе сверхструктурных максимумов дифракционных картин монокристалла $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ было расшифровано как одновременное действие тенденций к понижению симметрии и зарождения длинноволновых модуляций в подсистеме атомных смещений, поперечных к направлениям <111> (рисунки 4.8 b,d). Таким образом, локальные области неоднородных атомных смещений в структуре, индуцируемые чужеродными ионами с недостроенной 3*d*- оболочкой, являются базой для корреляций, формирующих длинноволновые эффекты с результирующей направленностью на понижение симметрии в пределах неоднородно деформированных нанообластей структуры. Полученные дифракционные данные на кристалле $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$, характеризующие искажённое состояние его реальной структуры, позволяют более детально говорить о деформационной природе возможной трансформации ГЦК ↔ ГПУ в рассматриваемых сильно легированных объектах. Так, на рисунке 4.4 g смещение друг относительно друга «центров тяжестей» отражений от плоскостей, относящихся к одному семейству, указывает на проявление разной степени стабилизации гексагонального и кубического структурного мотива вдоль кристаллографических направлений, отличающихся лишь полярностью. И, в частности, способность чужеродных 3*d*- ионов индуцировать нанообласти неоднородных искажений в структуре полупроводниковой матрицы может либо активировать системы скольжения в плоскостях {111}, либо дополнительно «провоцировать» развитие дефектов упаковки. Отмеченные факты позволяют понимать структурное состояние исследованных нами кристаллов II-VI с высоким уровнем легирования как предшествие фазового перехода ГЦК-ГПУ.

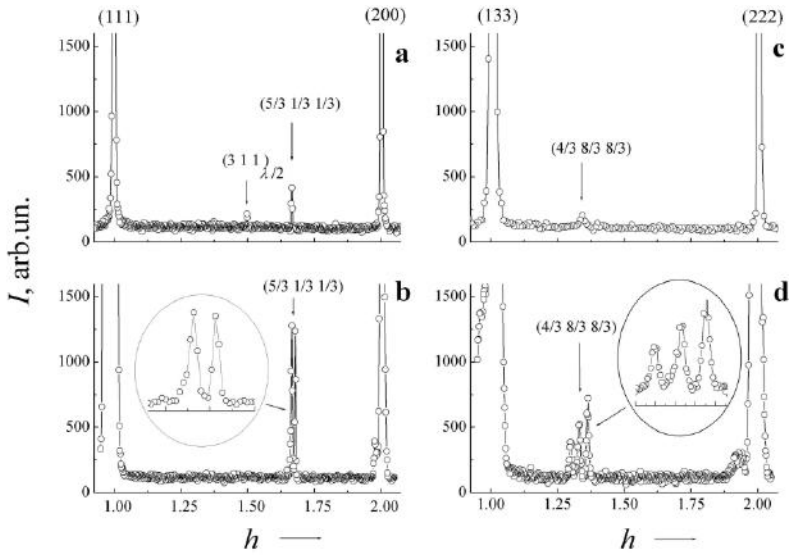


Рисунок 4.8 - Картины нейтронной дифракции, измеренные в сечении плоскостью (0 $\bar{1}$ 1) обратной к ГЦК решётки вдоль направлений <111> между рефлексами (111) и (200)–a, b, между рефлексами (133) и (222)–c, d, на кристаллах $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ (a, c), $Zn_{0.9}Vi_{0.1}Se$ (b, d) при 300 K.

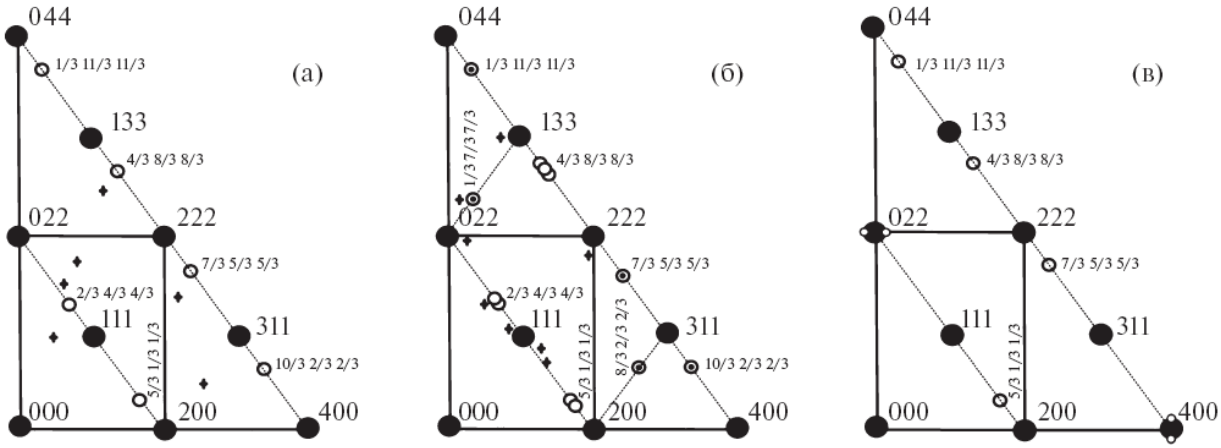


Рисунок 4.9 - Сечение обратной решётки плоскостью (0 $\bar{1}$ 1) при T = 300 K:(а) – $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$; (б) – $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$, (в) – $Zn_{1-x}Ni_xTe$ (x = 0.003). Светлые кружки – положения сверхструктурных отражений с q = (1/3 1/3 1/3) $2\pi/a$, нерасщеплённые, либо при однозначно установленном характере расщепления; символы с точкой – положения сверхструктурных рефлексов с более сложной тонкой структурой. Крестиками отмечены положения, соответствующие обнаруженным предельно слабым диффузным максимумам, указывающим на формирования политипов, либо на тенденцию к беспорядку в последовательности укладки плотноупакованных атомных слоёв.

Помимо того, что вышеперечисленные результаты наших нейтронографических исследований являются вкладом в физику РМП, очевидно, они представляют особый фундаментальный интерес. Выявленные нами тонкие черты реальной структуры кристаллов РМП с матрицами $A^{II}B^{VI}$ при повышенном содержании 3*d*- примеси указывают на необходимость в проведении дальнейших дополнительных исследований использованных в наших работах объектов.

Работы ведутся совместно с Лабораторией полупроводников и полуметаллов ИФМ УрО РАН.

5. Особенности структурного состояния и физических свойств твердых электролитов

В настоящее время ведется широкая разработка химических источников тока, в которых в качестве электродных материалов используются суперионики – материалы со смешанной ионно-электронной проводимостью. Такие твердые электролиты (ТЭЛ) характеризуются наличием разупорядоченной подрешетки ионов проводимости, помещенной в жесткий каркас остальных ионов. Предполагается, что их высокая проводимость обусловлена аномально быстрой ионной диффузией, которая носит кооперативный характер благодаря геометрическим особенностям структуры, допускающим быструю одно-, двух- или трехмерную диффузию определенного сорта ионов. Возникшее состояние можно назвать состоянием, промежуточным между жидкостью и твердой фазой. Но следует признать, что природа формирования суперионного состояния твердых электролитов все еще относится к числу важных нерешенных проблем физики и химии твердого тела. Этим обусловлен неослабевающий интерес к изучению твердых электролитов, как в России, так и за рубежом.

Большой интерес представляют данные о структуре этих систем в широком диапазоне температур с выявлением возможных каналов миграции щелочных катионов и установлением корреляцией между структурными и проводящими свойствами. Эффективным методом исследования твердых электролитов является структурная нейтронография, дополненная современными методиками анализа экспериментальных данных, а также анализом топологии пространства пустот в структуре кристалла. Благодаря большой проникающей способности нейтронов, значительной величине амплитуд рассеяния легких элементов легко создаются условия для высокотемпературных экспериментов. Нейтронографические эксперименты с использованием запаянных кварцевых ампул исключают возможность соприкосновения исследуемого материала с окружающей средой. При этом наличие дифрактометров высокого разрешения и набора современных программ математической обработки экспериментальной информации позволяет легко разделять вклад от аморфного кварца и кристаллического ТЭЛа.

При анализе нейтронографических данных для твердых электролитов весьма плодотворными оказались геометрические представления о полиэдрах Вороного-Дирихле, концепция тайлинга и теория графов, реализованные в компьютерном программном комплексе “TOPOS”.

К настоящему времени получено довольно много твердых электролитов с высокой ионной проводимостью, которая очевидно связана с высокой подвижностью одного сорта ионов в решетке, образованной другим сортом ионов. Для реализации такого механизма представляется необходимым выполнение нескольких условий. Во-первых, в жестком структурном каркасе должно существовать заметно большее число вакантных позиций, чем ионов, которые их могут занимать. Во-вторых, энергетические барьеры, их разделяющие, не должны быть велики. В третьих, должна существовать связная сетка миграции ионов (каналов проводимости), пронизывающих всю структуру. Однако кроме этих основных условий существует множество иных особенностей, возникающих при повышении температуры. К ним относится резкое увеличение числа «быстрых» ионов с температурой или же, например, возникновение корреляции движения иона с колебаниями атомов или их комплексов (например, так называемый «механизм корабельного колеса»). Как правило, это связано с изменением структуры жесткой подрешетки (полиморфный переход), в результате

чего значительно увеличивается подвижность ионов другой подрешетки, что обусловлено снижением или даже ликвидацией высоких потенциальных барьеров, препятствующих миграции ионов в кристалле. Структурный переход обычно сопровождается разупорядочением – частичным или полным – одной из подрешеток твердого электролита, так что, фигурально выражаясь, можно говорить о её «плавлении». Т.е. ионы одного сорта приобретают подвижность как в жидкости, тогда как ионы (или их комплексы) другого сорта остаются локализованными, обеспечивая жесткость кристалла как целого.

Насущной задачей является выявление основных процессов, происходящих в структуре твердых электролитов при повышении температуры и переводящих кристалл в суперионное состояние.

В настоящее время лидером по интересу являются твердые электролиты, содержащие оксиды лития. В течение последних лет мы дополнили выполненные нами ранее исследования ортогерманатов лития составов $Li_{3.75}Ge_{0.75}V_{0.25}O_4$ и $Li_{3.70}Ge_{0.85}W_{0.15}O_4$ и метацирконата лития Li_2ZrO_3 исследованием дифосфата лития $Li_4P_2O_7$ и оксида на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) с иным типом кристаллических решеток. С другой стороны, мы выполнили высокотемпературные исследования твёрдых электролитов с общей формулой $A_{1-x}M_{1-x}Z_xO_4$ (A = K, Rb, Cs; M = Al, Fe, Ga; Z = Si, Ti, Ge), получаемых гетеровалентным допированием близких по структуре соединений AMO_2 (A = K, Rb, Cs; M = Al, Fe, Ga), которые имеют очень высокую проводимость по катионам щелочных металлов A^+.

Дифосфат лития $Li_4P_2O_7$

По дифосфату лития имелись противоречивые данные о кристаллической структуре при комнатной температуре, полученные рентгеноструктурным анализом монокристаллов.

На рисунке 5.1 приведена нейтронограмма дифосфата лития $Li_4P_2O_7$, полученная нами при комнатной температуре. Анализ нейтронограмм показал, что при 300 K соединение обладает триклинной решеткой, (пространственная группа *P -1*) с параметрами решетки К (***a***=8.5630(4) Å, ***b***=7.1099(4) Å, ***c***=5.1858(2) Å, ***α***=111.427(5), ***β***=89.991(6), ***γ***=103.055(4).).

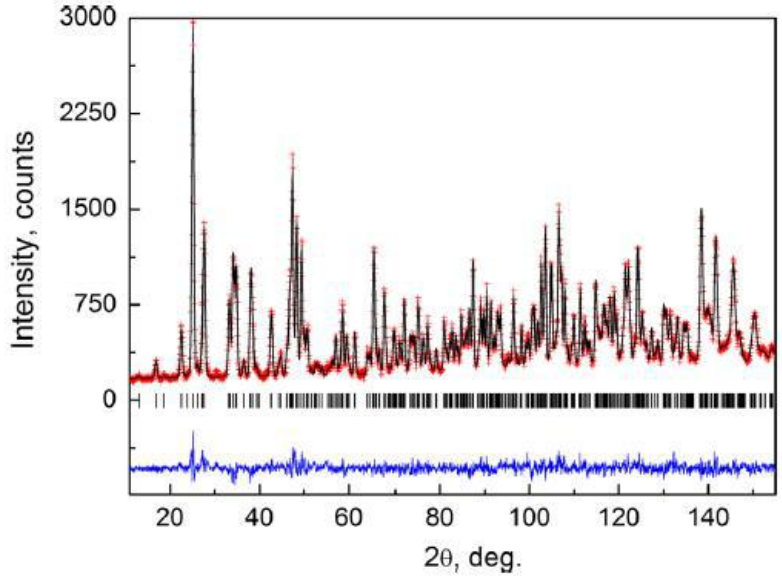


Рисунок 5.1- Экспериментальная (кружки), расчетная (огибающая линия) и разностная (нижняя линия) нейтронограммы образца дифосфата лития $Li_4P_2O_7$ при комнатной температуре. Штрихи внизу – угловые положения рефлексов.

В таблице 5.1 приведены уточненные на основании нейтронограммы кристаллографические данные и детали структурного определения. Данные по межатомным расстояниям для P и Li показаны в таблице 5.2.

Таблица 5.1 - Кристаллографические данные $Li_4P_2O_7$ при разных температурах.

Temperature T=300K						T=950K		
Crystal system		Triclinic				Monoclinic		
Space group		P-1 S.G. (N2)				P1 21/n 1S.G. (N14)		
Lattice constants		a=8.5632(6); b=7.1099(7); c=5.1858(4); α=11.426(1), β=89.991(12); γ=103.055(7)				a=8.8264(2);b=5.2024(9); c=13.3106(3); β=104384(2)		
Volume		285132(4)				592.05(2)		
Density (g/cm3)		2.349				2.262		
Agreement factors		Bragg R-factor=4.37%, χ^2=1.955				Bragg R-factor=7.63%, χ^2=1.65		
Atom	Wyck	X	Y	Z	Wyck	X	Y	Z
P1	2(i)	0.8464(5)	0.2216(7)	0.4380(12)	4(e)	0.1324(10)	0.8421(14)	0.3877(8)
P2	2(i)	0.6316(6)	-0.2150(6)	0.2100(12)	4(e)	0.8535(11)	0.6538(12)	0.1048(4)
O1	2(i)	0.6853(5)	0.0386(6)	0.3097(9)	4(e)	0.9726(16)	0.827(2)	0.0773(12)
O2	2(i)	0.8745(6)	0.2595(8)	0.7428(9)	4(e)	0.8947(19)	0.387(2)	0.1430(12)
O3	2(i)	0.7926(5)	0.3963(7)	0.3883(12)	4(e)	0.7683(19)	0.811(2)	0.1699(13)
O4	2(i)	0.9811(5)	0.1513(6)	0.2723(13)	4(e)	0.720(2)	0.607(2)	0.0087(13)
O5	2(i)	0.6207(7)	-0.2619(8)	0.4748(9)	4(e)	0.4957(17)	0.202(2)	0.0902(13)
O6	2(i)	0.4721(5)	-0.2704(6)	0.465(12)	4(e)	0.4064(18)	0.588(2)	0.1536(11)
O7	2(i)	0.7612(6)	-0.2945(7)	0.0411(13)	4(e)	0.259(2)	0.216(2)	0.1658(13)
Li1	2(i)	0.7867(17)	0.6697(19)	0.646(4)	4(e)	0.728(4)	0.155(7)	0.175(3)
Li2	2(i)	0.4581(19)	0.753(2)	0.695(4)	4(e)	0.027(5)	0.184(7)	0.088(3)
Li3	2(i)	0.7568(16)	0.416(2)	0.017(4)	4(e)	0.179(4)	0.311(7)	0.267(3)
Li4	2(i)	0.7568(16)	0.416(2)	0.017(4)	4(e)	0.509(5)	0.861(6)	0.061(3)

Таблица 5.2 - Межатомные расстояния (Å) и валентные суммы катионов для $Li_4P_2O_7$ при комнатной температуре. Жирным шрифтом показаны средние расстояния.

Atoms	**Distance**	**Atoms**	**Distance**	**Atoms**	**Distance**
P1-O1	1.612(5)	Li1-O3	1.92(1)	Li3-O2	1.92(1)
P1-O2	1.511(8)	Li1-O4	2.07(1)	Li3-O3	1.99(2)
P1-O3	1.518(8)	Li1-O5	1.89(2)	Li3-O6	1.97(1)
P1-O4	1.508(7)	Li1-O7	2.05(2)	Li3-O7	2.01(1)
P1-0	**1.538(4)**	**Li1-O**	**1.974(9)**	**Li3-O**	**1.974(9)**
δ, 10^{-4}	8.0		13.4		3.0
Sum	4.99(5)		1.03(3)		1.02(2)
P2-O1	1.633(6)	Li2-O1	2.14(1)	Li4-O3	1.85(2)
P2-O5	1.516(8)	Li2-O3	2.12(1)	Li4-O4	2.07(1)
P2-O6	1.494(7)	Li2-O5	1.81(1)	Li4-O5	1.99(2)
P2-O7	1.498(7)	Li2-O6	1.91(2)	Li4-O7	1.89(1)
P2-O	**1.536(4)**	**Li2-O**	**1.99(1)**	**Li4-O**	**1.950(9)**
δ, 10^{-4}	13.8		49.5		18.6
Sum	5.04(5)		1.03(3)		1.11(3)

На рисунке 5.2 показана кристаллическая решетка $Li_4P_2O_7$.

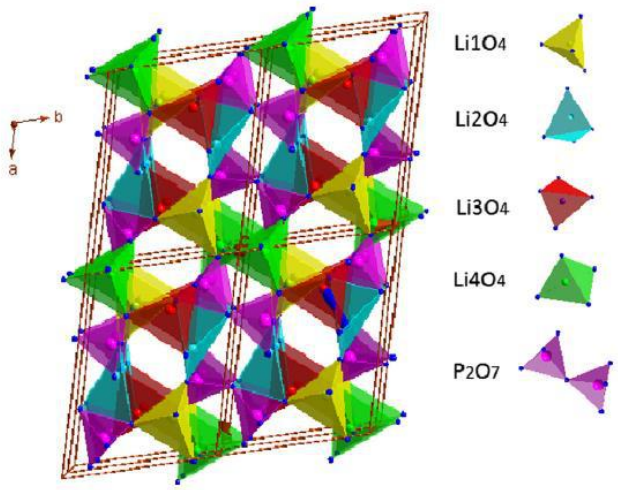


Рисунок 5.2 - Кристаллическая решетка низкотемпературной фазы дифосфата лития $Li_4P_2O_7$.

Структура соединения состоит из дифосфатных групп P_2O_7, образованными двумя тетраэдрами PO_4, связанными через общий атом кислорода. В тетраэдре PO_4 есть одна длинная связь P-O, что соответствует «мостику» P-O-P в то время как остальные три расстояния короткие (таблица 5.2). Атомы Li распределены по 4 неэквивалентным позициям и образуют искаженные тетраэдры LiO_4. Литиевые тетраэдры связаны друг с другом и с группами P_2O_7 общими вершинами или ребрами, образуя непрерывный каркас, содержащий большие пустоты, доступные для транспорта ионов лития.

Геометрический анализ обнаруживает наличие пустых каналов вдоль центров ячеек, а также менее выраженных, тянущихся через середины ребер. Эти пустоты образуют в решетке $Li_4P_2O_7$ слои параллельные плоскости (010). Можно предположить, что через данные каналы будет осуществляться миграция катионов лития при возникновении проводимости.

Модель валентных сумм Брауна (Brown's phenomenological Bond Valence Model) подтверждает корректность нашей модели кристаллической решетки. Как видно из таблицы 5.2, эти суммы, определенные для катионов с использованием экспериментальных длин связей, находятся в хорошем согласии со степенями окисления катионов.

С повышением температуры наши исследования выявили сильную анизотропию расширения решетки (рисунок 5.3). Такая сильная анизотропия связана с разворотом и вращением тетраэдров, образующих каркас.

Выше 900 K дифракционная картина существенно изменяется (рисунок 5.4). Теперь набор рефлексов соответствует моноклинной решетке с удвоенным объемом ячейки, пространственная группа P12/n1. Кристаллографические данные и детали структурного определения приведены в таблице 5.1. Отметим, что для сравнения поведения параметров решетки мы описали триклинную (низкотемпературную) решетку как искаженную псевдомоноклинную с удвоенным объемом по сравнению с триклинной. Соотношения между параметрами триклинной и моноклинной ячейкой следующие: $a_m=a_t$, $b_m=-c_t$, $c_m-2b_t+c_t$, с углом моноклинности отличным от 90^O. Именно эти псевдомоноклинные параметры (низкотемпературная фаза) приведены на рисунке 5.3, тогда как после перехода в высокотемпературной фазе это параметры моноклинной решетки.

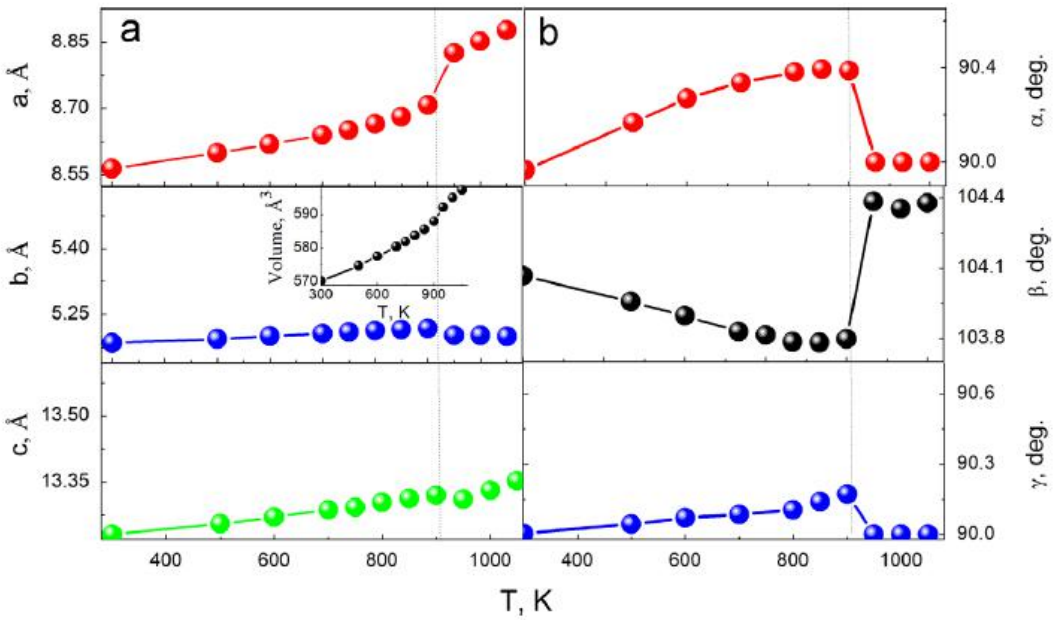


Рисунок 5.3 - Температурные зависимости линейных (a) и угловых (b) параметров решетки. На вставке – изменение объема.

По причине высокой сложности кристаллической структуры $Li_4P_2O_7$ возникают значительные трудности в интерпретации путей миграции катионов лития при переносе заряда. Для построения карты миграции катионов мы использовали пакет программ TOPOS, разработанный в Самарском государственном университете под руководством профессора В.А. Блатова, в котором реализована возможность построения каналов проводимости.

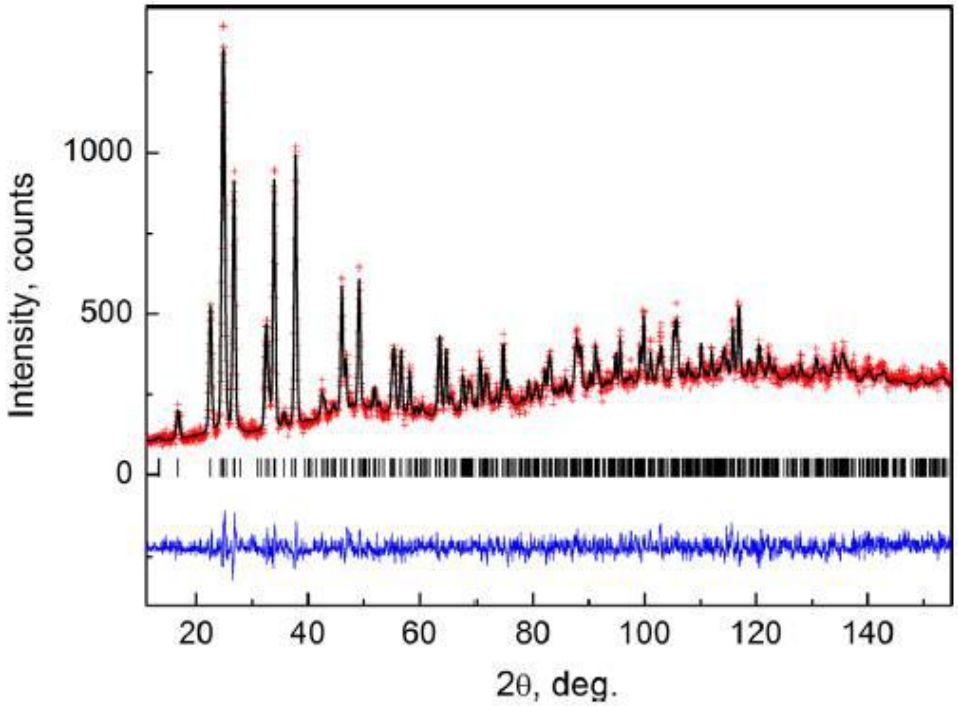


Рисунок 5.4 - Экспериментальная (кружки), расчетная (огибающая линия) и разностная (нижняя линия) нейтронограммы образца дифосфата лития $Li_4P_2O_7$ при температуре 1050 K. Штрихи внизу – угловые положения рефлексов.

При расчете каналов проводимости во всем исследованном температурном интервале (300–1050 K) было найдено, что при комнатной температуре лишь три катиона лития образуют непрерывную сетку проводящих каналов (достаточного сечения). Для четвертого $Li4^+$ имеются возможные каналы движения, но их сечения малы и миграция по ним затруднена. Показано, что хотя система каналов образует трехмерную сетку, однако основная часть ее все же направлена вдоль директории [010] решетки (рисунок 5.5), т.е. проводимость, скорее всего, анизотропна.

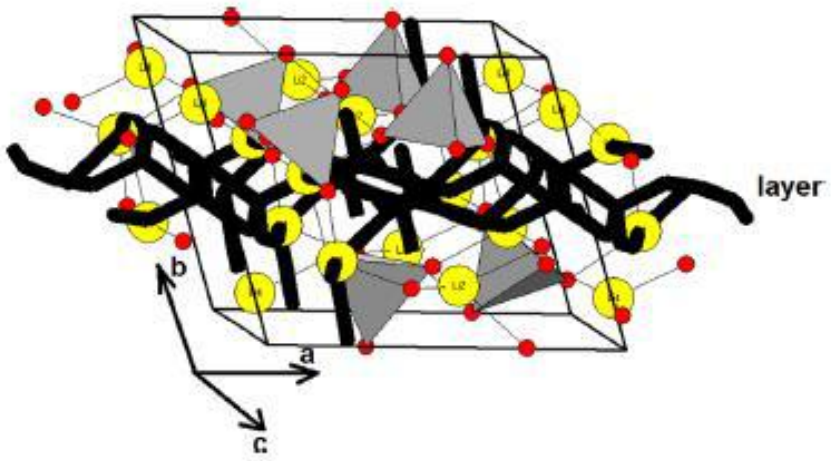


Рисунок 5.5 - Триклинная кристаллическая структура $Li_4P_2O_7$ при 300 K. Красным цветом показаны атомы кислорода, желтым – пустоты через которые движутся катионы лития. Черные линии – это каналы миграции движения катионов лития в слоях, перпендикулярных директории [010] решетки.

После фазового структурного перехода при T>900 K в движение вовлечены уже все катионы лития, причем проводимость хотя и остается трехмерной, но большинство каналов локализованы в слое, нормальном к направлению [001], которое эквивалентно направлению [010] в низкотемпературной фазе. Таким образом, и в высокотемпературной фазе проводимость анизотропна.

На рисунке 5.6, для примера, показаны температурные зависимости радиусов элементарных каналов, через которые литиевые ионы двигаются из позиции Li1 и Li3 через полости решетки ZA1, ZA2 и ZA3 (вверху рисунка) и из позиции Li2 в Li1 через полости ZA4 и ZA5 (внизу).

Видно, что радиусы каналов превышают критические сечения, необходимые для возможности движения по ним. С температурой они увеличиваются, а при фазовом переходе наблюдается скачок этих радиусов каналов. При этих температурах наблюдается и скачок проводимости с уменьшением энергии активации.

Таким образом, **с** помощью нейтронографии нами была успешно расшифрована кристаллическая структура дифосфата лития $Li_4P_2O_7$ при комнатной температуре. Методом высокотемпературной нейтронографии были получены зависимости структурных параметров в широком интервале температур. Был обнаружен структурный фазовый переход при T>900 K и создана модель высокотемпературной фазы. С использованием компьютерной программы TOPOS на основе экспериментальных данных построены карты миграции катионов лития через каналы проводимости во всем температурном интервале. Найдена корреляция между изменением радиусов каналов и проводящими свойствами дифосфата лития $Li_4P_2O_7$.

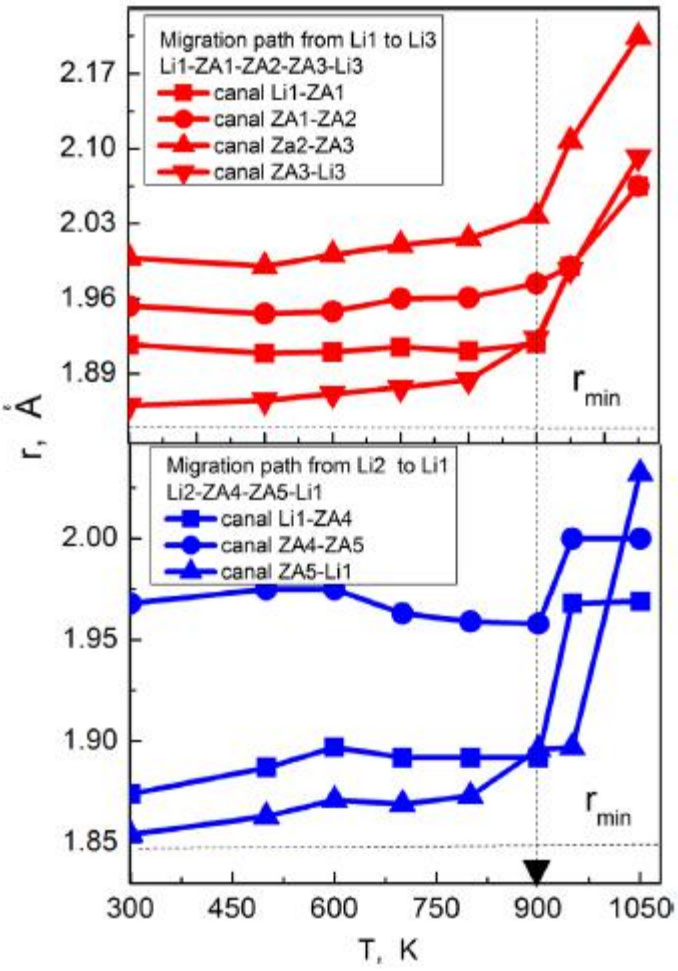


Рисунок 5.6 - Температурные зависимости радиусов элементарных каналов, через которые литиевые ионы двигаются из позиции Li1 и Li3 через полости решетки ZA1, ZA2 и ZA3 (вверху рисунка) и из позиции Li2 в Li1 через полости ZA4 и ZA5 (внизу).

Структура и проводимость твердых электролитов $Li_xLa_3Zr_2O_{8.5+0.5x}$ (x = 6 – 10)

Керамические литиевые электролиты в настоящее время рассматриваются как один из вариантов замены жидких электролитов в аккумуляторах, позволяющий, в принципе, создать более безопасный в эксплуатации полностью твердофазный источник тока. К таким соединениям относится семейство гранатов $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ). Поскольку LLZ относится к суперионным проводникам, его электропроводность должна зависеть от концентрации ионов лития. Известно, что в гранатоподобных соединениях можно варьировать стехиометрию щелочного катиона без изменений структуры. Мы изучили структуры данных электролитов при различном стехиометрически заданном количестве лития, а именно $Li_xLa_3Zr_2O_{8.5+0.5x}$ (x = 7, 8, 9).

Рентгеновские исследования показали, что соединение $Li_xLa_3Zr_2O_{8.5+0.5x}$ в интервале концентрации лития x = 7 – 9 сохраняет структуру тетрагонального LLZ без расслоения на несколько фаз. Для уточнения фазового состава и структурных параметров синтезированных твердых электролитов $Li_xLa_3Zr_2O_{8.5+0.5x}$ (x = 7, 8, 9) мы использовали нейтронную дифракцию.

Для примера на рисунке 5.7 показананейтронограмма образца твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$.

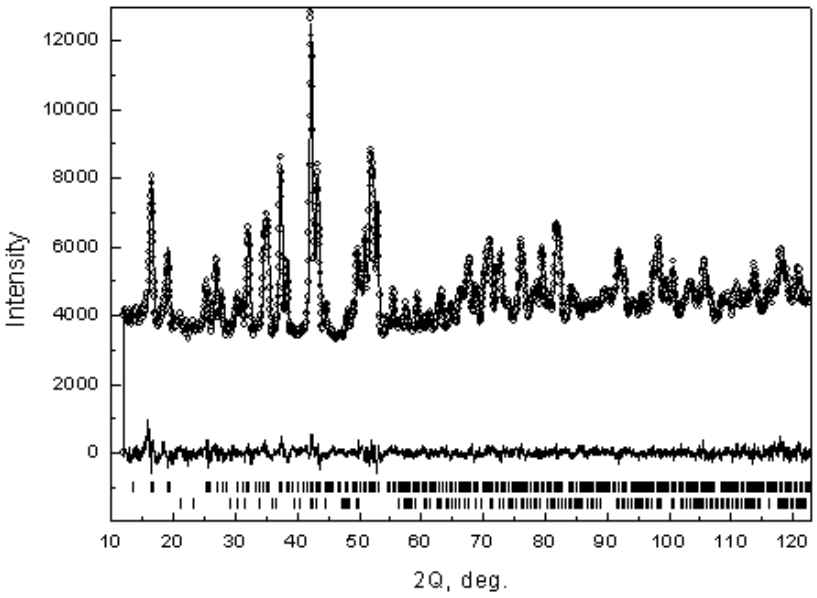


Рисунок 5.7 - Нейтронограмма соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ при комнатной температуре. Кружки – экспериментальные данные, огибающая их линия –расчетная, нижняя линия – разность между экспериментом и расчетом, штрихи верхние – положение рефлексов $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, нижние – Li_2CO_3.

Отметим, что на нейтронограммах всех составов по *x* отчетливо наблюдались дополнительные рефлексы, которые принадлежат фазе Li_2CO_3. По мере увеличения содержания лития в образцах $Li_xLa_3Zr_2O_{8.5+0.5x}$ возрастает концентрация примесной фазы Li_2CO_3: 0.5 (x = 7), 2.9 (x = 8) и 4.2 (x = 9) масс.%, соответственно, что подтвердили с помощью измерения объёма выделившегося углекислого газа.

В результате расчетов структурных параметров из данных нейтронографии был обнаружен необычный факт, а именно, уменьшение параметров и объема решетки (рисунок 5.8) с ростом содержания лития в системе. Также при этом возрастает степень тетрагональности решетки (рисунок 5.9).

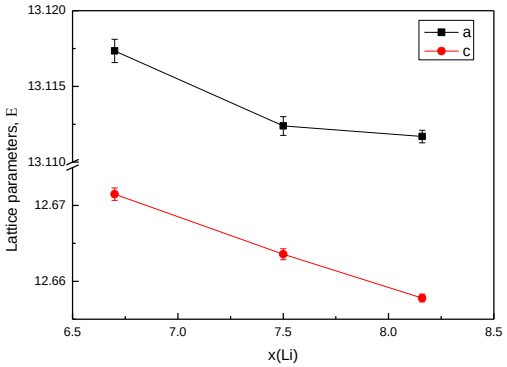


Рисунок 5.8 - Зависимость параметров решетки $Li_xLa_3Zr_2O_{8.5+0.5x}$.

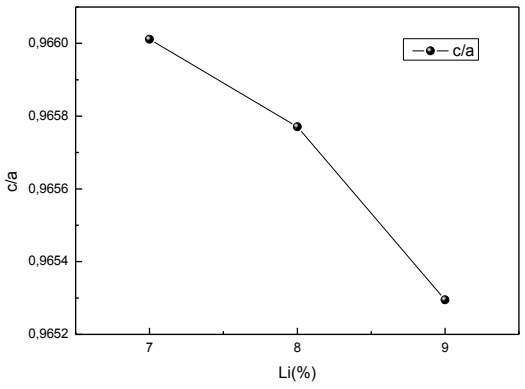


Рисунок 5.9 - Зависимость **c/a** (степени тетрагональности решетки) $Li_xLa_3Zr_2O_{8.5+0.5x}$.

Такое поведение подтверждает изменение стехиометрии по литию, поскольку в случае перехода сверхстехиометричного лития в другую фазу параметры решётки фазы LLZ оставались бы прежними. Уменьшение объёма решётки может быть связано с более сильным взаимодействием ионов лития с анионами кислорода. Полученные с помощью нейтронографии прецизионные структурные параметры сложных оксидов $Li_xLa_3Zr_2O_{8.5+0.5x}$ показали, что расстояние между атомами Li-O уменьшается с ростом *x* (Таблица 5.3).

Таблица 5.3 - Средние межатомные расстояния Li-O.

X(Li)	7	8	9
<Li1-O>, Å	1.909(1)	1.912(2)	1.911(2)
<Li2-O>, Å	2.265(1)	2.261(1)	2.256(2)
<Li3-O>, Å	3. 313(2)	3.311(2)	3.305(2)

При этом следует отметить, что общая проводимость $Li_xLa_3Zr_2O_{8.5+0.5x}$ (x = 7–9) возрастает с концентрацией лития в решетке.

Семейство $AMeO_2$

Нами были выполнены систематические структурные исследования твердых электролитов состава $AMeO_2$ (A=K, Rb, Cs; Me=Al, Fe, Ga), а также вариантов этих соединений, допированных Si, Ti, Ge. Ниже приведена часть наших результатов.

$KAlO_2$

Тройные оксиды состава *AMO_2* (*A*- щелочной металл, M – переходный металл) обладают рядом интересных свойств, таких как, например, высокая проводимость, наряду с высокой температурой плавления и химической активностью. В большинстве из них формируется каркас $[MO_2]^-$, топологически эквивалентный кристобалиту (высокотемпературная фаза SiO_2). При обычном давлении существует две фазы кристобалита: α-фаза - низкотемпературная тетрагональная форма пространственной группы $P4_12_12$; и β-фаза - высокотемпературная кубическая форма пространственной группы Fd-3m. При замещении атомов кремния более крупными атомами переходных металлов в каркасе появляются пустоты и каналы, размеры которых достаточны для внедрения щелочных атомов, в результате чего многие оксиды *AMO_2* обладают высокой ионной проводимостью. К ним относится и *$KAlO_2$*, в котором проводимость по катионам калия при комнатной температуре очень низкая, однако при высоких температурах достигает величины $\sigma=7.70\cdot10^{-3}$Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$, увеличиваясь на 5 порядков, и поэтому это соединение может быть отнесено к семейству так называемых суперионников. Данные о его низкотемпературной кристаллической структуре долгое время были противоречивы. В предыдущих работах по изучению низкотемпературной фазы с использованием метода нейтронной дифракции мы показали, что низкотемпературная α-форма кристаллической структуры $KAlO_2$ относится к орторомбической с пространственной группой Pbca. В этой структуре реализуется, по крайней мере, один из геометрических факторов, способствующих высокой проводимости по катионам и возникновению суперионного состояния – сквозные каналы, в которых расположены проводящие катионы. При помощи комплекса программ TOPOS с использованием разбиения Вороного-Дирихле нами были построены возможные пути миграции катионов калия и продемонстрировано, что полученные выводы о проводимости удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. В продолжение этой работы теперь мы выполнили эксперименты по изучению кристаллической структуры $KAlO_2$ в широком интервале температур, вплоть до возникновения суперионного состояния.

На рисунке 5.10 показана экспериментальная нейтронограмма $KAlO_2$ при комнатной температуре.

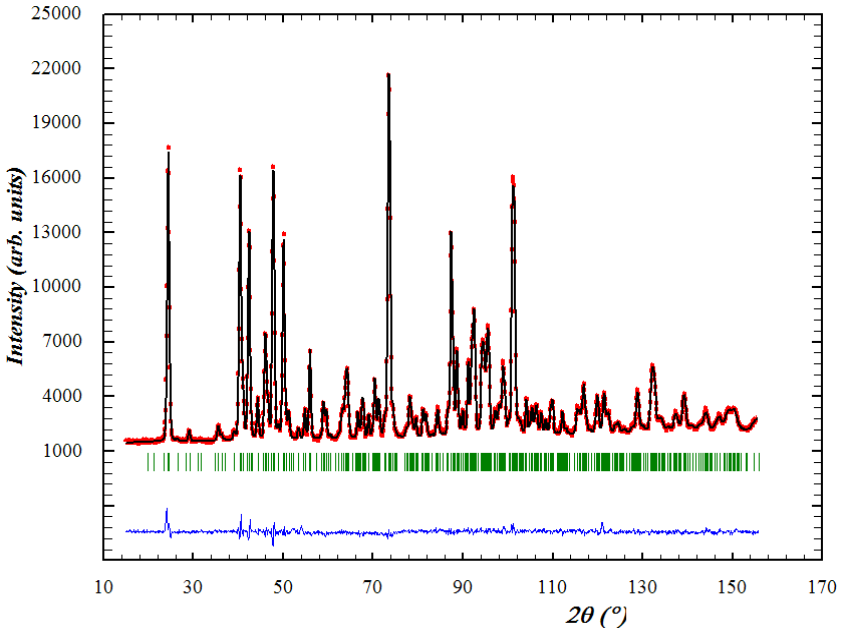


Рисунок 5.10 – Нейтронограмма моноалюмината калия $KAlO_2$ при 300 К. Красным цветом обозначены экспериментальные интенсивности рефлексов, чёрным цветом – рассчитанные интенсивности, синим цветом – разность между ними; зелёные штрихи – угловые положения рефлексов.

Кристаллическая структура является орторомбической (пространственная группа *Pbca*) с параметрами решетки ***a***=5.4389(1) Å, ***b***=10.9235(2) Å, ***c***=15.4563(2) Å. Модель кристаллической решетки показана на рисунке 5.11.

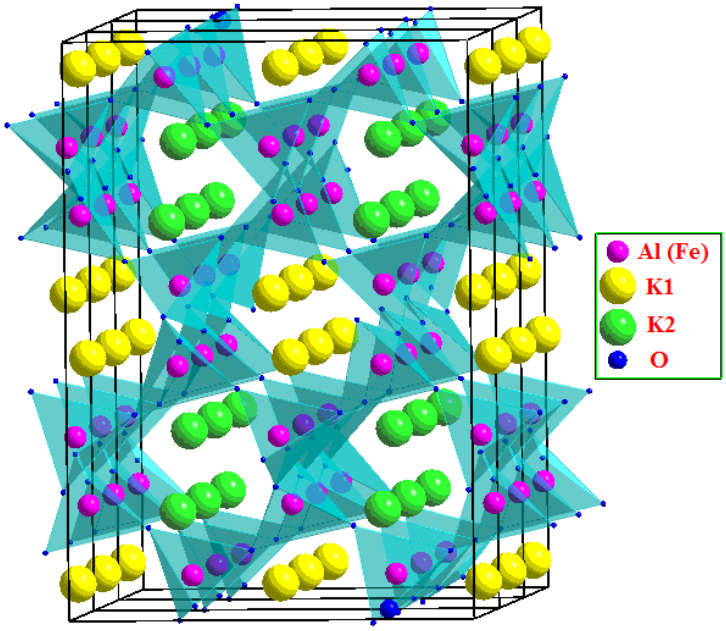


Рисунок 5.11 - Кристаллическая структура $KAO_2\,(A = Al, Fe)$ при 300К.

Видно, что структура образована трехмерной сеткой тетраэдров AlO_4, которые связаны между собой угловыми атомами кислорода. В такой каркасной конструкции между тетраэдрами существуют достаточно большие полости, которые заполняют атомы калия. При увеличении температуры можно выделить два интервала, картина рассеяния внутри которых меняется качественно (рисунок 5.12).

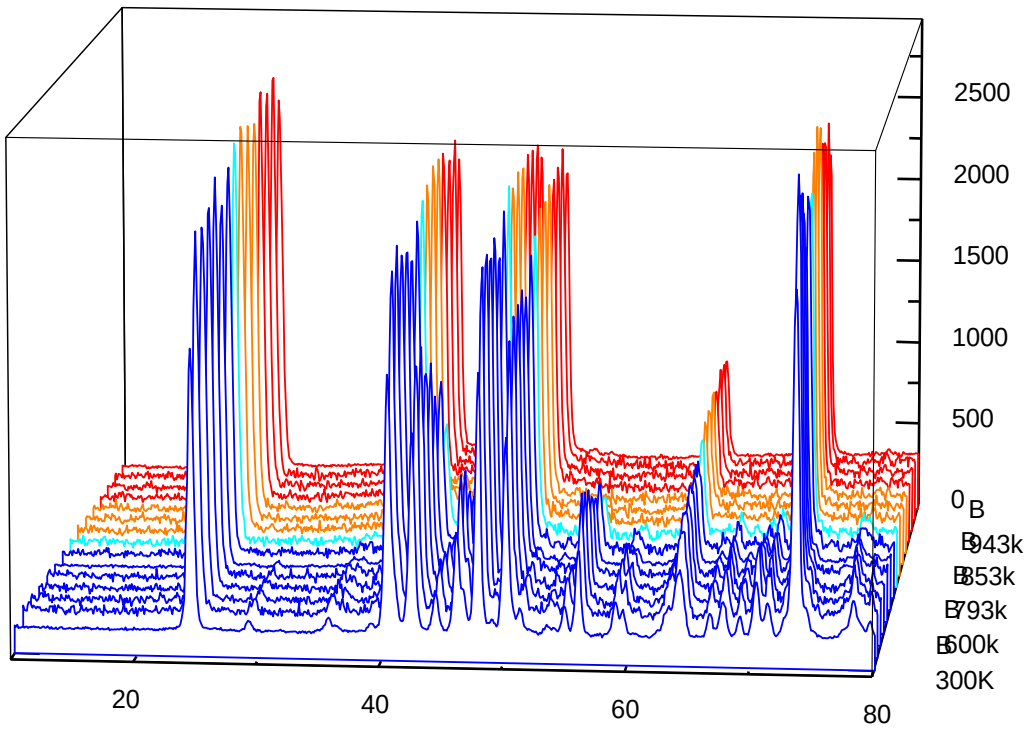


Рисунок 5.12 – Экспериментальные нейтронограммы $KAlO_2$ при разных температурах.

Первый простирается от комнатной до T~830 K, второй лежит выше 833 K. Во втором температурном интервале на нейтронограммах наблюдается исчезновение ряда дифракционных пиков, что указывает на фазовый переход в структуру с более высокой симметрией. Анализ показал, что данная структура имеет кубическую симметрию с пространственной группой *Fd-3m* (№ 227).

Таким образом, нами подтверждено, что при высокой температуре в данном соединении $KAlO_2$ происходит фазовый переход в кубическую решетку. Однако достаточно давно известно, что построение модели кристаллической решётки высокотемпературной фазы сталкивается с определенными трудностями. Модель соединения $KAlO_2$, в которой каркас решетки состоит из тетраэдров AlO_4, а вакантные октаэдрические узлы занимают атомы калия, плохо описывает экспериментальные высокотемпературные нейтронограммы.

Традиционно в литературе приводятся соотношения параметров решеток низко- и высокотемпературной фазы в виде следующих соотношений: $\boldsymbol{a}_c \sim \sqrt{2}\boldsymbol{a}_o$, $\boldsymbol{b}_c \sim \boldsymbol{b}_o/\sqrt{2}$, $\boldsymbol{c}_c \sim \boldsymbol{c}_o/2$. На рисунке 5.13 приведены температурные зависимости таких приведенных параметров. Видно, что скорости увеличения параметров орторомбической ячейки разные, но при приближении к температуре фазового превращения их величины выравниваются. Однако такое представление не дает ясной картины происходящих в решетке изменений и не показывает взаимосвязи между решетками низко- и высокотемпературной фаз, т.е. не отражает симметрию высокотемпературной фазы.

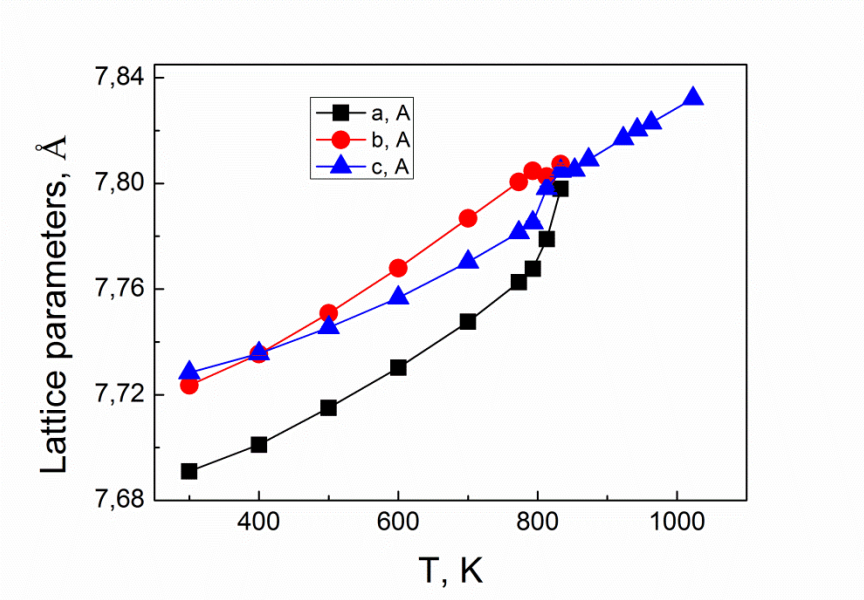


Рисунок 5.13 – Температурные зависимости нормированных традиционным способом параметров решетки $KAlO_2$.

Поэтому мы провели дополнительный анализ геометрических структурных особенностей низкотемпературной фазы. Оказалось, что в низкотемпературной решетке можно выделить элемент в виде искажённого куба с параметрами близкими к параметрам высокотемпературной кубической ячейки 7.4 Å (рисунок 5.14).

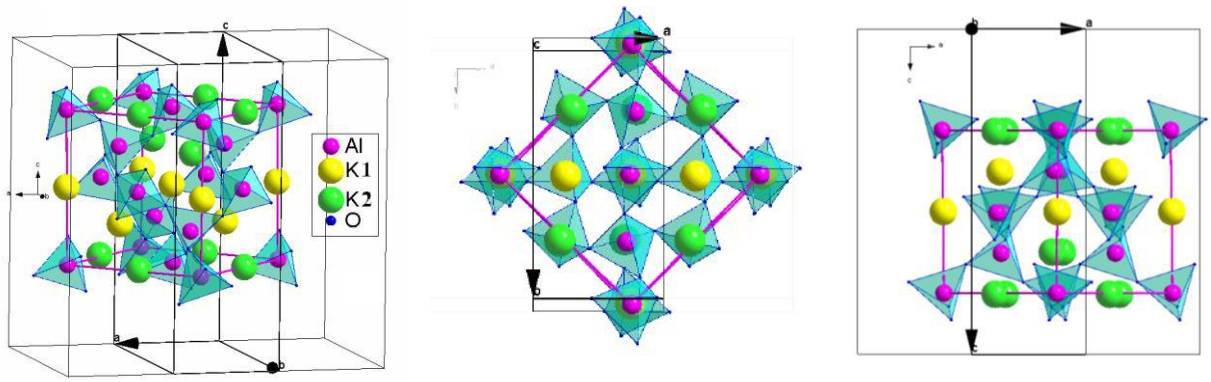


Рисунок 5.14 - Фрагмент в виде искажённого куба в решётке низкотемпературной фазы (а), б – проекция на плоскость [ab], в – на плоскость [ac].

Видно, что размещение атомов в нем близко к ГЦК решётке, причем тетраэдры AlO_4 располагаются в вершинах и в центрах граней, тогда как катионы калия – практически на рёбрах (угол $Al-K-Al \sim 177^\circ$). Такая модель решётки подобна кубической структуре высокотемпературного β-кристобалита SiO_2, отличаясь лишь наличием катионов калия в пустотах между тетраэдрами. Соотношение между параметрами орторомбической фазы и искаженного куба можно записать в виде: $\boldsymbol{a}_c \sim \boldsymbol{b}_c \sim \sqrt{[\boldsymbol{a}^2+(\boldsymbol{b}/2)^2]}$, $\boldsymbol{c}_c \sim \boldsymbol{c}/2$. На рисунке 5.15 показана температурная зависимость приведенных (нормированных) параметров решетки этого квазикуба.

Рисунок 5.15 демонстрирует сильную анизотропию расширения решетки, давая возможность легко определить температуру фазового перехода в кубическую структуру (813 K), совпадающую с температурой скачка проводимости для этого соединения.

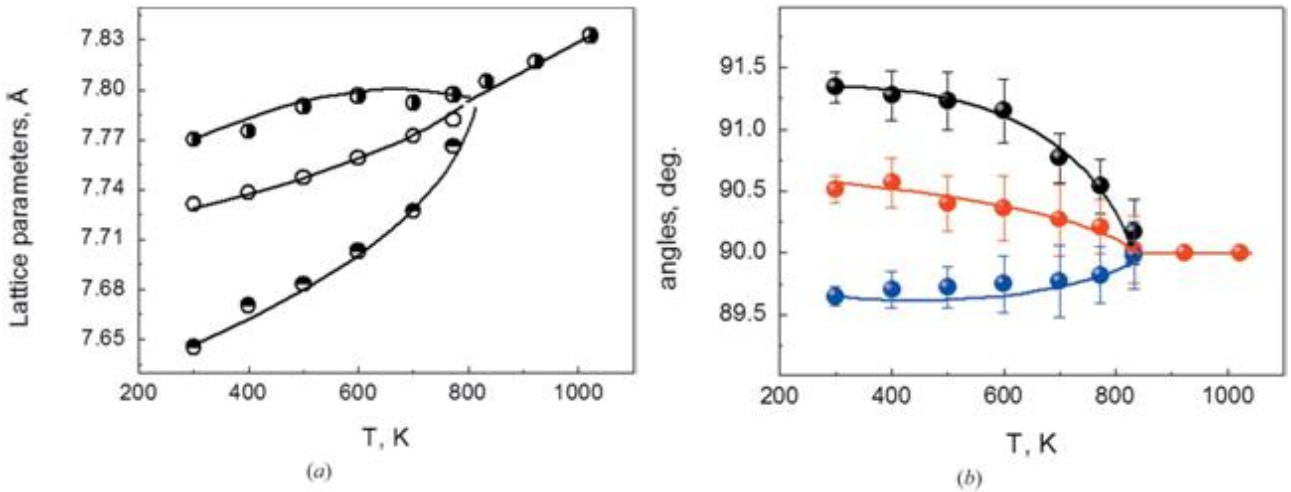


Рисунок 5.15 - Зависимость нормированных параметров решётки $KAlO_2$ от температуры. Открытые кружки – это ось **c** в решетке низкотемпературной фазы.

Важные изменения наблюдаются в поведении атомов кислорода с повышением температуры уже в низкотемпературной фазе. На рисунке 5.16 представлены фрагменты элементарной ячейки $KAlO_2$ (тетраэдры AlO_4) при разной температуре с эллипсоидами тепловых колебаний для кислорода, полученными с учётом анизотропии их колебаний. Видно, что с ростом температуры значительно увеличиваются амплитуды колебаний атомов кислорода в направлении, перпендикулярном связи Al-O-Al. Эллипсоид колебаний всё более по форме приближается к диску.

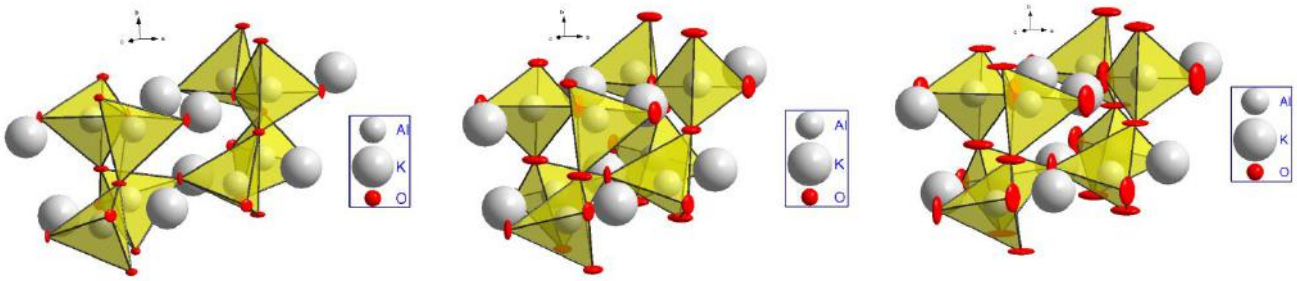


Рисунок 5.16 - Фрагменты ячейки $KAlO_2$ при разных температурах. Верхняя – 300 К, средняя – 600 К, нижняя – 793 К.

Определенные из экспериментальных данных длины связи Al-O в двух неэквивалентных тетраэдрах для комнатной температуры составляют 1.77 Å и 1.74 Å. Эти величины близки к характерному теоретическому расстоянию алюминий-кислород, которое соответствует сумме ионных радиусов алюминия (r_{Al} = 0.39 Å) и кислорода (r_O =1.36 Å). Неожиданным оказалось поведение межатомных расстояний Al-O в тетраэдрах с температурой: с повышением температуры длины связи Al-O уменьшаются (рисунок 5.17).

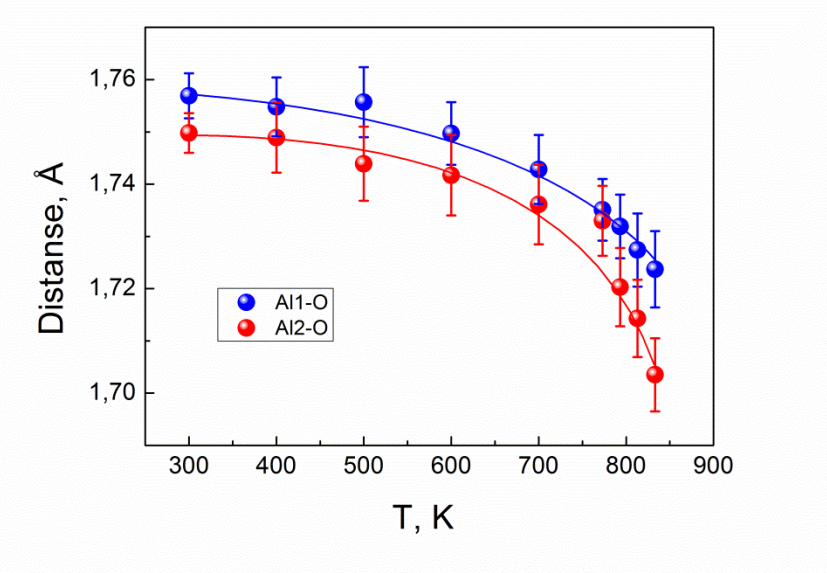


Рисунок 5.17 - Зависимость межатомных расстояний в тетраэдрах Al - O от температуры

При этом, если учесть реальное распределение атомов кислорода в пространстве, а именно, увеличение амплитуды колебаний атомов кислорода в направлении, перпендикулярном связи Al-O (рисунок 5.18), то эффективная длина связи является гипотенузой в конусе Al-O и ее величина сохраняется при всех температурах.

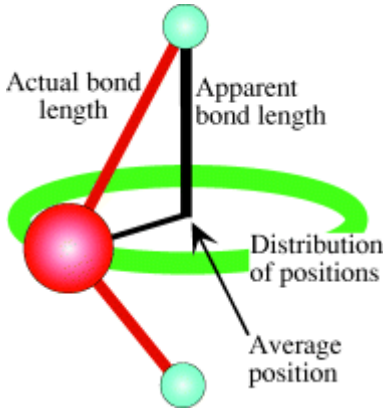


Рисунок 5.18 - Эффективная длина связи Al-O в тетраэдреAlO_4.

Таким образом, наши результаты свидетельствуют о том, что тетраэдры AlO_4 являются довольно жёсткими элементами решётки, сохраняя свой объем во всем температурном интервале, и можно говорить о колебаниях «молекулы» AlO_4, как целой.

В результате построения различных вариантов модели структуры высокотемпературной фазы $KAlO_2$ выяснилось, что добиться хорошего совпадения с нашими нейтронографическими результатами удается лишь в рамках двух моделей, причем обе предполагают некоторые структурные разупорядочения. Первая модель использует идею (Nieuwtnkamp), согласно которой атомы кислорода не лежат в хорошо определённой позиции, а связи Si-O прецессируют вокруг средней ориентации так, что атомы кислорода лежат в круговом кольце фиксированного радиуса. При этом параметры связи Si-O имеют волне реалистические значения. Соответствующая элементарная ячейка представлена на рисунке 5.19.

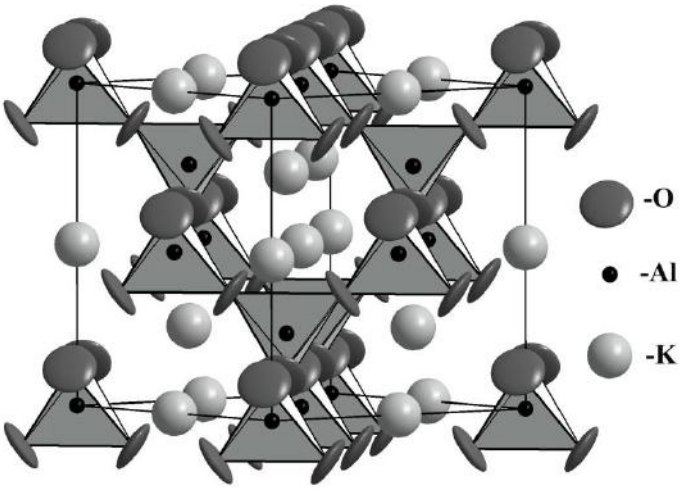


Рисунок 5.19 - Модель ячейки высокотемпературной фазы $KAlO_2$ с анизотропными колебаниями атомов кислорода.

Недостатком этой модели являются очень большие величины тепловых колебаний атомов калия. Добиться хорошего согласия расчета с экспериментом можно с помощью второй популярной модели статистического разупорядочения (Wright A.F. and Leadbetter A.J.), отображенной на рисунке 5.20.

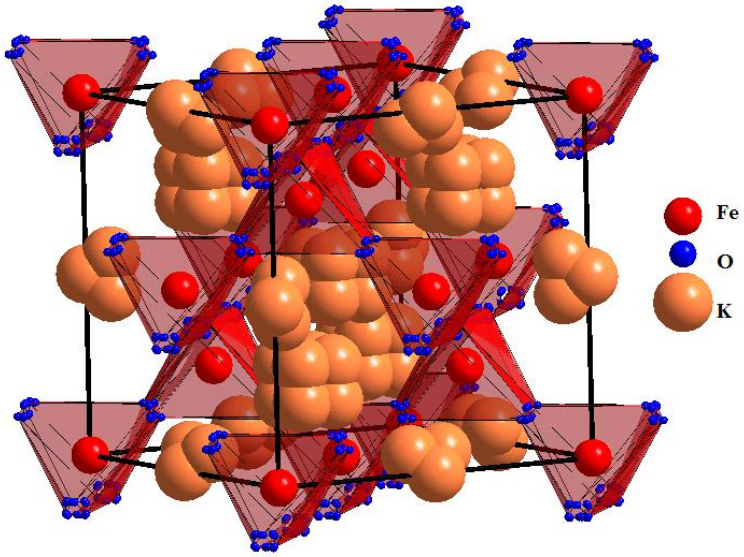


Рисунок 5.20 - Модель разупорядоченной ячейки высокотемпературной фазы $KAlO_2$ с изотропными колебаниями атомов кислорода.

В этой модели атомы кислорода размещены не точно в узле *16c*, а в позициях *96h* с вероятностью заполнения 1/6, координаты которых близки к идеальным *16c*, тем самым как бы делокализуясь в некотором объёме возле этого узла. Аналогично и атомы калия размещаются в более симметричных узлах, как бы «размазываясь» в пространстве вокруг центра пустот, что согласуется со значительно большим их размером по сравнению с ионом калия. На данном рисунке видно, что если объединить позиции атомов кислорода в сплошную выпуклую фигуру, то как раз получится эллипсоид, близкий по форме к тепловому эллипсоиду в первой модели. Атомы калия здесь также располагаются в близких позициях вокруг положения равновесия в решётке. Эти обе модели дают, с одной стороны, хорошую сходимость с нейтронографическими данными, а с другой, приводят длины межатомных связей в соответствие со стандартными величинами в алюмосиликатах.

Экспериментальная и рассчитанная в таких моделях нейтронограмма (рисунок 5.21) показывают хорошее согласие между собой. Наши дифракционные эксперименты не позволяют отдать предпочтение какой-то одной из этих моделей, но, наш взгляд, подтверждают вывод о том, что кристаллическая структура содержит элемент разупорядочения.

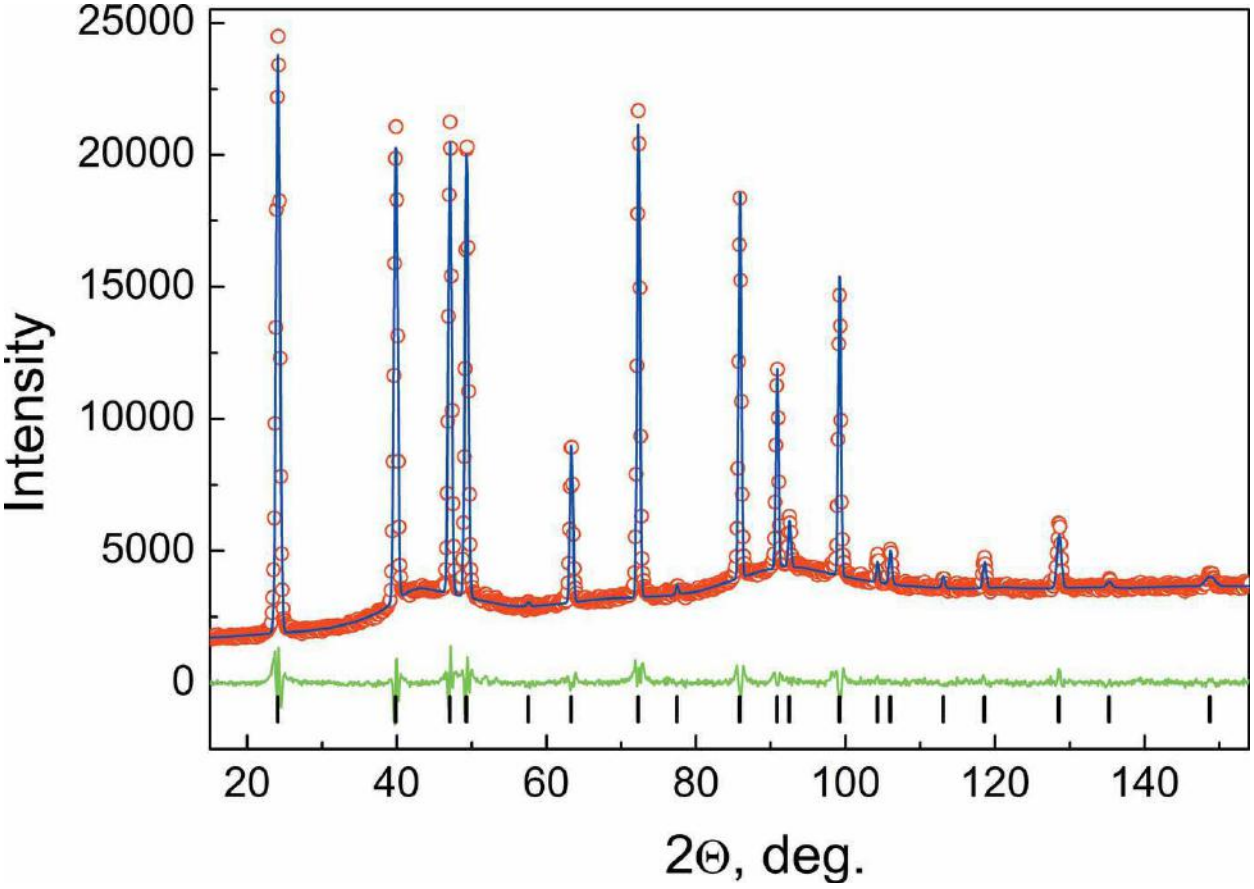


Рисунок 5.21 - Нейтронограмма $KAlO_2$ при 1073 К. Красным цветом обозначены экспериментальные интенсивности рефлексов, синим цветом – рассчитанные интенсивности, зеленым цветом – разность между ними; штрихи – угловые положения рефлексов.

Наконец, существует третья модель, которой в последнее время уделяется всё большее внимание, так называемая RUM-модель (rigid unit mode), которая была первоначально предложена для решения многих проблем, связанных с фазовым переходом в кварце и недавно распространена на любые каркасные силикаты (Doveetal and Giddy). RUM – это нормальные колебательные моды, которые могут быть введены в кристаллах при рассмотрении колебаний структурных полиэдров, таких как тетраэдры SiO_4 и AlO_4, как целого. Подтверждением такого рода колебаний в каркасных структурах являются эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов на порошковых образцах SiO_2, в которых было найдено значительное возрастание низкочастотных мод при структурном переходе из α-фазы в β-фазу при повышении температуры. Наличие низкочастотных возбуждений является типичным признаком структурной разупорядоченности. Эта модель также согласуется с нашими экспериментальными результатами (постоянством длины связи Al-O) и выводом о структурной разупорядоченности $KAlO_2$ при высокой температуре в кубической фазе.

Следует отметить еще одну особенность картины дифракции нейтронов при переходе в кубическую структуру – возникновение значительного диффузного рассеяния, также указывающего на разупорядочение решетки, и характерного для аморфного или жидкого состояния вещества. Природу его возникновения может отразить зависимость фактора Дебая-Валлера от температуры для атомов калия и алюминия (рисунок 5.22).

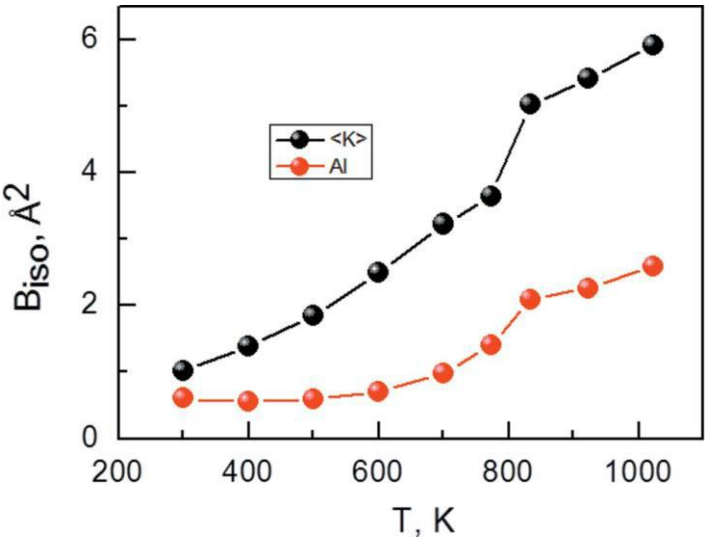


Рисунок 5.22 - Температурные зависимости фактора Дебая-Валлера атомов алюминия и калия в $KAlO_2$ в изотропном приближении.

Видно, что амплитуда колебаний атомов калия растет гораздо быстрее, чем атомов алюминия, а при переходе в кубическую структуру она увеличивается скачком. Оценка показывает, что в кубической фазе амплитуда колебаний атомов калия становится порядка ~0.5 Å или ~15% от межатомного расстояния K – K (3.6 Å), что, согласно критерию Линдемана, указывает на плавление подрешетки калия.

Все рассмотренные выше изменения в кристаллической структуре $KAlO_2$ отражаются на его проводящих свойствах. Рассмотрим возможные механизмы увеличения проводимости и уменьшения энергии активации с ростом температуры. Как отмечено выше, в структуре $KAlO_2$ присутствует важный элемент для существования катионной проводимости – сквозная сетка пустот, в которых располагаются ионы калия. Построение каналов миграции и расчет их сечений был выполнен нами на основе данных, полученных из нейтронографических экспериментов методом тайлингов в программе TOPOS. Глобальная топология системы каналов в обеих фазах $KAlO_2$ соответствует алмазной сетке; в орторомбической модификации сетка каналов геометрически искажена. В низкотемпературной фазе было выявлено пять неэквивалентных элементарных каналов проводимости, сечения (окна) которых показаны на рисунке 5.23.

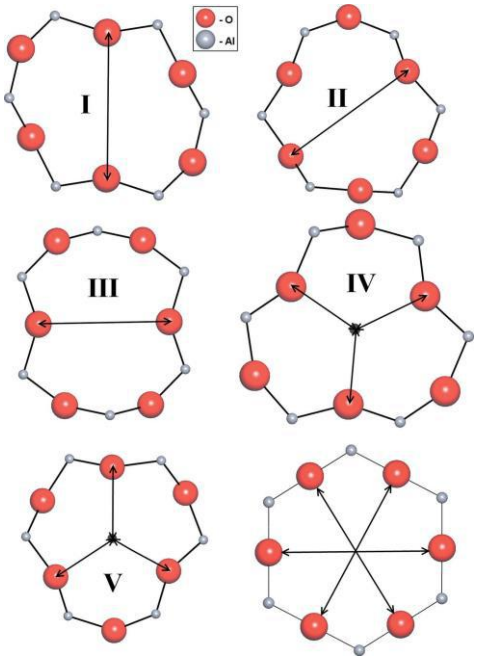


Рисунок 5.23 - Неэквивалентные окна в низкотемпературной фазе $KAlO_2$ (I)-(V). Стрелками показаны методы расчета радиусов: для окон (I)-(III) радиусы эквивалентны половине расстояния между ближайшими атомами кислорода; для окон (IV)-(V) они определены как радиус вписанной сферы внутри окна. Внизу справа – окно для высокотемпературной фазы.

Анализ с помощью TOPOS двойных сеток показывает пять неэквивалентных элементарных каналов (I) - (V) в K^+ миграционной карте низкотемпературной фазы. Эти каналы соответствуют пяти неэквивалентным каркасным окнам и отличаются по размеру (таблица 5.4) и форме (рисунок 5.24).

Таблица 5.4 - Радиусы окон каналов проводимости (I)-(V) в орторомбической и кубической фазе $KAlO_2$ при различных температурах.

Temperature, K	**(I)**	**(II)**	**(III)**	**(IV)**	**(V)**
300	2.392	2.505	2.180	2.241	2.412
400	2.417	2.505	2.201	2.251	2.417
500	2.436	2.496	2.217	2.266	2.447
600	2.451	2.508	2.256	2.291	2.467
700	2.489	2.512	2.295	2.308	2.483
773	2.532	2.512	2.347	2.350	2.522
833	2.758				
923	2.764				
1023	2.769				

Они также играют различные роли в миграционной карте: окна (V) образуют каналы [100], которые обеспечивают проводимость при низких температурах (рисунок 5.24 сверху); окна (I) и (II), соединяют каналы в слой (010), который распространяется на трехмерную сетку через окна (III) и (IV) (рисунок 5.24, внизу).

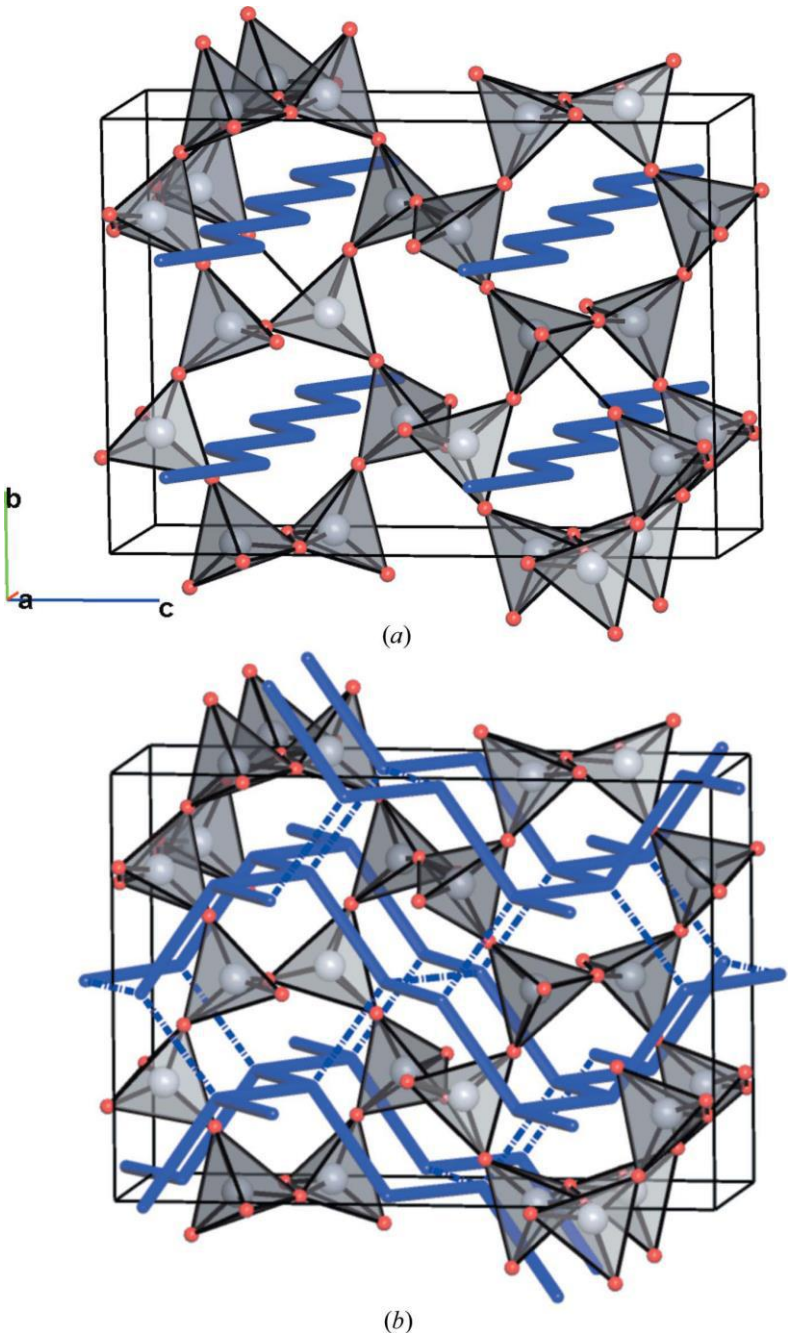


Рисунок 5.24 - Ромбическая решетка $KAlO_2$ при 300 К. (a) каналы вдоль направления [100] через окна (V); (b) системы канального слоя (010) с участием окон (I) и (II), а также дополнительные узкие каналы (штриховые линии), проходящие через окна (III) и (IV).

Размеры окон оценивались в зависимости от их формы: для окон (I) - (III) существует два атома O, близкие к центру окна, в то время как для окон (IV) и (V) существуют три таких атома (рисунок 5.24). Предполагая, R_{min} = 2.30 Å (критичный размер для прохождения катиона калия через окно), можно ожидать, что проводимость низкотемпературной фазы $KAlO_2$ будет анизотропной, так как в этом случае только элементарные каналы (I), (II) и (V) остаются значительными. Элементарные каналы (III) и (IV) соответствуют более узким окнам, которые являются менее доступными для мобильных катионов калия. Этот результат в целом подтверждает выводы, сделанные с помощью метода Вороного-Дирихле, где проводимость была предсказана анизотропной и каналы вдоль направления [100] рассматривались в качестве наиболее вероятных путей миграции катионов. В то же время, метод тайлингов дает плиточную двумерную модель миграции.

С повышением температуры скорость увеличения размеров окон различна, так что с ростом температуры их радиусы сближаются. При температуре фазового перехода из ромбической структуры в кубическую размер окон увеличивается скачкообразно. Их размеры выравниваются, и они становятся идентичными после перехода (рисунок 5.25).

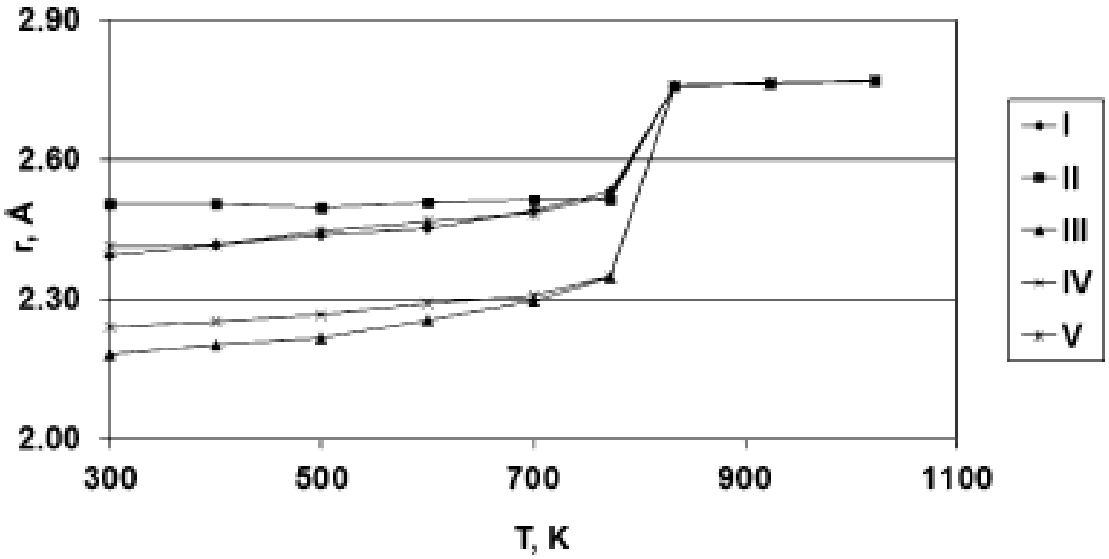


Рисунок 5.25 - Температурные зависимости радиусов окон каналов проводимости (I)-(V) в орторомбической и кубической фазе $KAlO_2$.

Необходимо обратить внимание на то, что скачок проводимости связан напрямую с внутрирешеточными подвижками атомов, а не с общим расширением, весьма монотонным во всем температурном интервале объема решетки. Скачок проводимости и изменение размера миграции канала во время фазового перехода обусловлены изменением ориентации тетраэдров AlO_4. В области низких температур тетраэдры разориентированы относительно друг друга и оси элементарной ячейки (рисунок 5.26a), поэтому размеры и форма каналов миграции весьма различны. Во время фазового перехода тетраэдры разворачиваются и упорядочиваются (рисунок 5.26b).

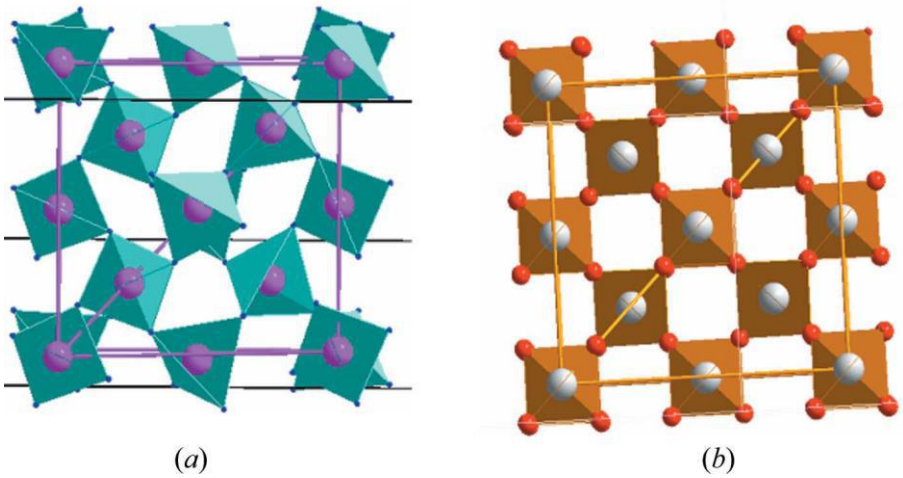


Рисунок 5.26 - Пространственная ориентация AlO_4 тетраэдров в (а) низкотемпературной и (б) высокотемпературной фазах $KAlO_2$.

Этот процесс приводит к резкому увеличению и выравниванию размеров каналов, так что уже все 5 каналов участвуют в переносе зарядов. Размеры узких каналов (III и IV в низкотемпературной фазе) при переходе превышают критический радиус (рисунок 5.25).

Кардинальная внутренняя реконструкция системы каналов миграции и приводит к высокой трехмерной проводимости в кубической фазе $KAlO_2$.

Таким образом, нейтронографический анализ позволил вскрыть особенности механизмов проводимости в твердом электролите $KAlO_2$ в широком диапазоне температур.

$KFeO_2$

На примере $KAlO_2$ нами показано, что следующим по значению фактором, определяющим величину электропроводности твёрдых растворов KMO_2, после концентрации носителей тока и кристаллической структуры является геометрический фактор. Соответственно, одним из путей повышения электрических характеристик твёрдых электролитов рассматриваемого типа являются изовалентные замещения, которые не влияют на концентрацию носителей тока, но изменяют размеры каналов миграции щелочных катионов. Поскольку ион Fe^{3+} имеет больший чем Al^{3+} радиус, то при замене алюминия на железо в $KFeO_2$ ожидается увеличение сечения каналов по сравнению с $KAlO_2$ и, соответственно, проводимости. Исследования транспортных свойств синтезированных образцов $KFeO_2$ подтвердили, что уже при комнатной температуре ионная проводимость $KFeO_2$ выше почти в 2 раза. Эта тенденция сохраняется при нагреве.

Хотя визуально нейтронограммы $KFeO_2$ и $KAlO_2$ при комнатной температуре дают основание считать эти соединения изоструктурными, оказалось, что в рамках модели кристаллической структуры $KAlO_2$ хорошо описываются интенсивности рефлексов $KFeO_2$ лишь в дальних углах, тогда как в ближних углах наблюдается большое несоответствие интенсивностей пиков (рисунок 5.27).

Наиболее ясно это отражается на разностной нейтронограмме, изображенной синим цветом. Такая картина типична для соединений, в которых атомы, обладающие магнитным моментом, упорядочиваются с образованием магнитной структуры. Для рассеяния нейтронов магнитными атомами наблюдается обусловленная магнитным форм – фактором зависимость амплитуды рассеяния от угла дифракции, то есть значительное уменьшение интенсивности магнитных рефлексов с углом, что мы и наблюдаем на эксперименте.

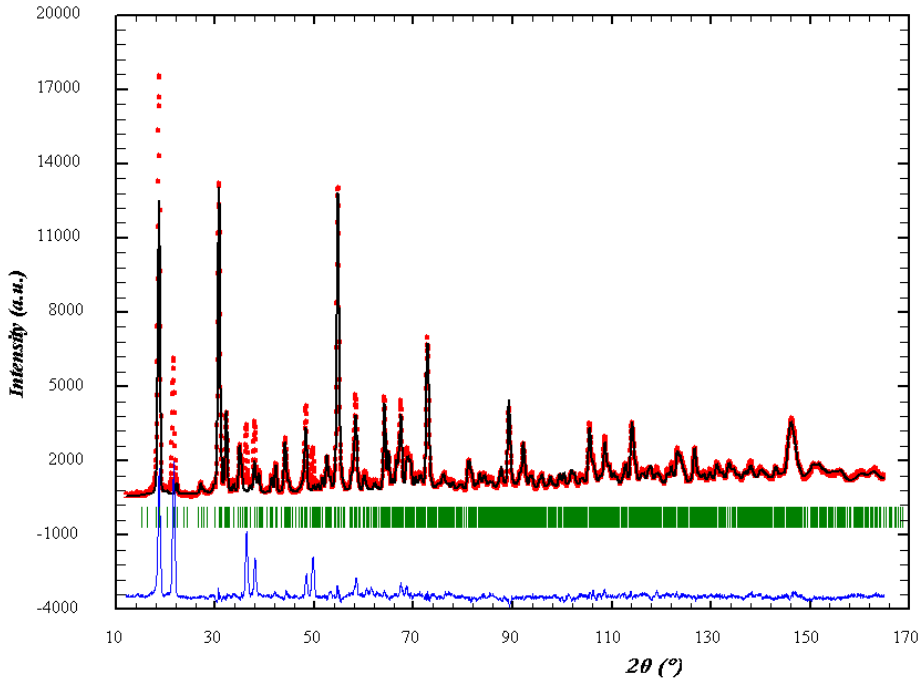


Рисунок 5.27 - Нейтронограмма моноферрита калия $KFeO_2$ при 300 К. Красным цветом обозначены экспериментальные интенсивности рефлексов, чёрным цветом – рассчитанные ядерные интенсивности, синим цветом – разность между ними; зелёные штрихи – угловые положения рефлексов.

В нашем случае такими атомами являются атомы железа. Поэтому мы выполнили анализ нашей экспериментальной нейтронограммы с учетом наличия, кроме кристаллической, еще и магнитной решетки. Результаты этого анализа представлены на рисунке 5.28.

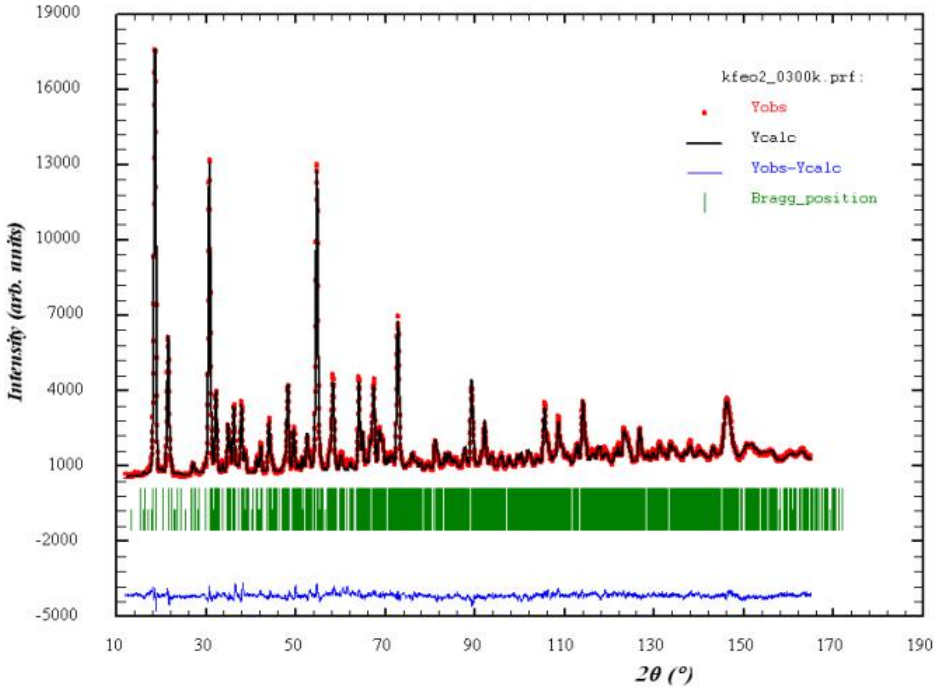


Рисунок 5.28– Нейтронограмма $KFeO_2$ при 300 К. Красным цветом обозначены экспериментальные интенсивности рефлексов, чёрным цветом – рассчитанные интенсивности (с учётом кристаллической и магнитной структуры), синим цветом – разность между ними; зелёные штрихи – угловые положения рефлексов (верхний ряд – ядерные, нижний ряд – магнитные).

Как видно из рисунка, учёт магнитного рассеяния даёт нам хорошее согласие расчёта и эксперимента. Отметим, что в нашем случае наблюдается антиферромагнитное упорядочение атомов железа. Магнитная решётка показана на рисунке 5.29.

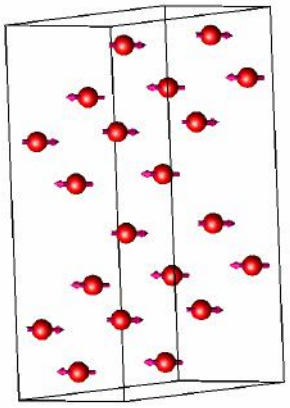


Рисунок 5.29. Магнитная решетка $KFeO_2$.

Магнитные ионы Fe^{3+}, которые в этой структуре тетраэдрически скоординированы ионами кислорода, ферромагнитно упорядочены по плоскостям, перпендикулярным длинной оси, и антиферромагнитно связаны с моментами соседних ионов Fe^{3+} между соседними плоскостями. Направления моментов параллельны оси a.

На рисунке 5.30 показаны экспериментальные нейтронограммы $KFeO_2$, полученные при различных температурах. Видно, что с ростом температуры интенсивности рефлексов уменьшаются, но несколько по-разному. Наиболее существенным, отличительным моментом является быстрое уменьшение интенсивности рефлексов в малых углах.

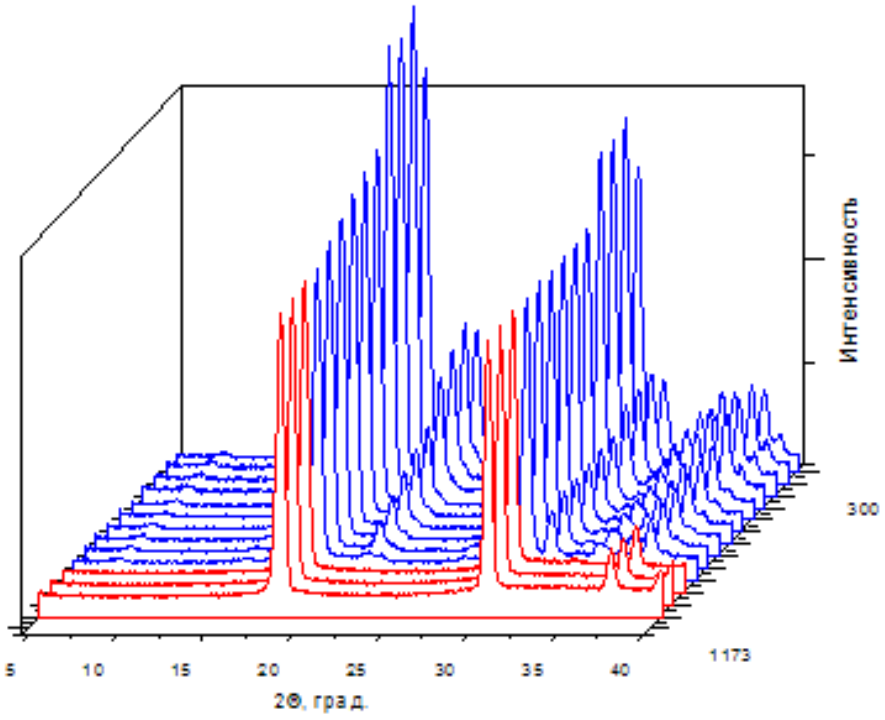


Рисунок 5.30– Экспериментальные нейтронограммы (показан диапазон 5 - 40^{O}); *красным цветом обозначены нейтронограммы, полученные при* $T = 873 - 1173K$, *синим цветом – при* $T = 300 - 823K$

На рисунке 5.31 в качестве примера приведён фрагмент нейтронограммы с чисто магнитным пиком на угле 21.5 градуса в зависимости от температуры измерения. Зависимость величины магнитного момента от температуры показана на рисунке 5.32.

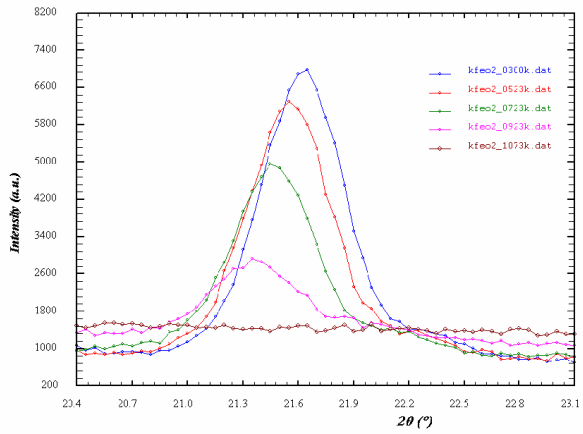


Рисунок 5.31 - Изменение интенсивности рефлекса вблизи 2Θ=21.5° для образца$KFeO_2$при повышении температуры

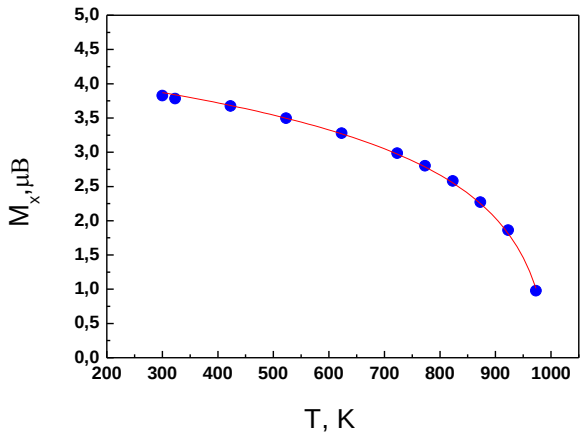


Рисунок 5.32 - Зависимость магнитного момента атомов железав $KFeO_2$от температуры.

Из рисунка 5.30 видно, что, как и в случае $KAlO_2$, можно выделить два температурных интервала. Первый интервал для $KAlO_2$ простирался от 300 К до 813 К, а для $KFeO_2$ – от 300К до 960 К. Второй интервал для $KAlO_2$ лежал выше 813 К, а для $KFeO_2$ – выше 960К. Поскольку в первом температурном интервале сохраняется тип исходной кристаллической структуры, то его анализ выполнен в рамках модели для орторомбической решётки с учетом магнитного вклада для $KFeO_2$. При достижении температуры структурного перехода, как видно из рисунка 5.30 и температурных зависимостей магнитного рефлекса (рисунок 5.31) и магнитного момента (рисунок 5.32), исчезает и вклад магнитного рассеяния в интенсивности кристаллической фазы, т.е. образец переходит в парамагнитное состояние.

Анализ экспериментальных данных показал аналогию в кристаллографических изменениях, происходящих в решетках соединений $KAlO_2$ и $KFeO_2$ при повышении температуры: анизотропное расширение ячейки в них (рисунок 5.33) завершается переходом в кубическую фазу.

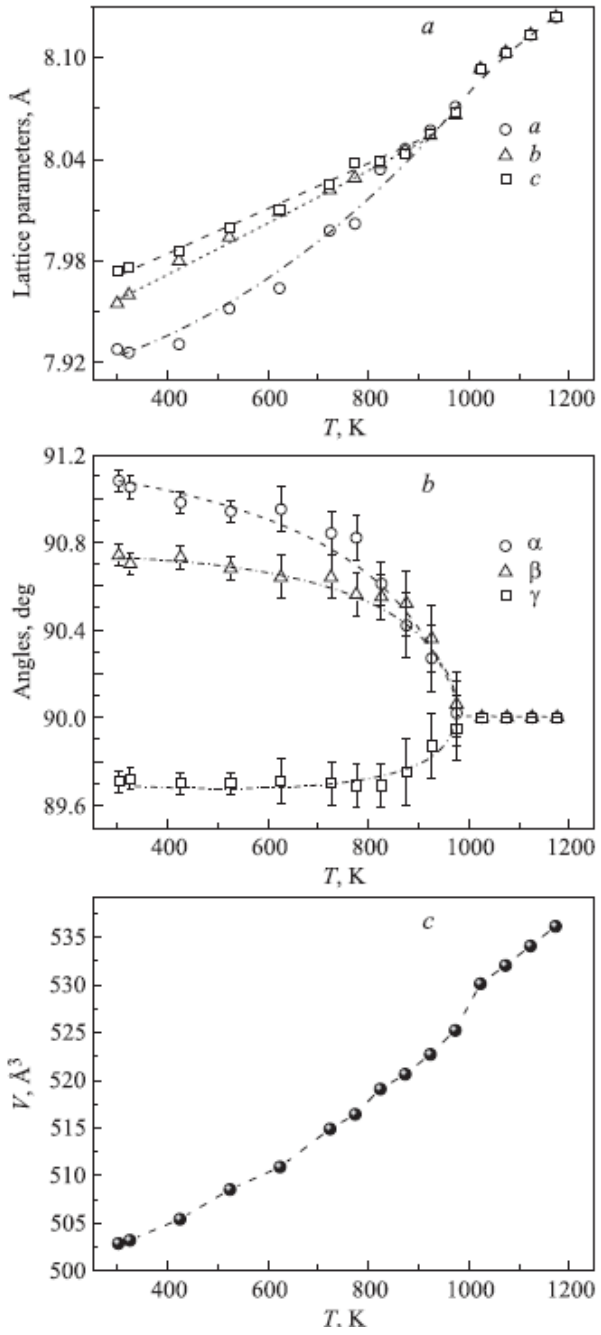


Рисунок 5.33 - Температурные зависимости линейных (*a*), угловых (*b*) параметров и объема (*c*) триклинной ячейки $KFeO_2$.

Рассмотрение геометрических особенностей структуры $KFeO_2$ и анализ с помощью программы TOPOS подтвердили, что топологическая структура системы каналов в полиморфных модификациях $KFeO_2$ аналогична таковой в $KAlO_2$. Глобальная топология системы каналов в обеих фазах $KFeO_2$ соответствует алмазной сетке; в орторомбической модификации сетка каналов геометрически искажена. Вычисленные размеры каналов приведены в таблице 5.5. Как видно, наиболее узкими являются каналы III и IV. Миграция катионов K^+ в этих каналах затруднена, так как их радиус не превышает 2.30 Å. Как следствие, ниже температуры фазового перехода ионы калия способны перемещаться по каналам I, II и V, которые образуют двумерную систему (010). Таким образом, как и в $KAlO_2$, проводимость в ромбической фазе $KFeO_2$ должна быть существенно анизотропной. С ростом температуры сечения каналов увеличиваются (таблица 5.5), что приводит к росту проводимости.

Таблица 5.5 - Радиусы каналов I–V миграции катионов калия (Å) в орторомбической и кубической фазах $KFeO_2$ (разделены чертой) при различных температурах.

T, K	I	II	III	IV	V
300	2.365	2.585	2.112	2.192	2.587
323	2.362	2.583	2.119	2.191	2.583
423	2.359	2.588	2.126	2.200	2.573
523	2.373	2.578	2.143	2.205	2.584
623	2.364	2.584	2.135	2.211	2.617
723	2.353	2.606	2.168	2.218	2.623
773	2.380	2.602	2.177	2.232	2.624
823	2.380	2.612	2.214	2.232	2.642
873	2.338	2.619	2.199	2.226	2.630
973	2.392	2.621	2.244	2.235	2.648
1023	2.861	2.861	2.861	2.861	2.861
1073	2.866	2.866	2.866	2.866	2.866
1123	2.873	2.873	2.873	2.873	2.873
1173	2.880	2.880	2.880	2.880	2.880

Температурные структурные изменения решетки $KFeO_2$ хорошо описываются с использованием той же модели (RUM), что и для $KAlO_2$.

Наконец, еще одним фактором, увеличивающим значение проводимости $KFeO_2$ при структурном переходе, является «плавление» подрешетки калия, обнаруженное в $KAlO_2$. Как и в случае $KAlO_2$, на нейтронограмме возникает сильное диффузное гало, характерное для жидкости (наряду с острыми дифракционными пиками ГЦК-структуры). При этом амплитуда колебаний атомов калия становится равной ~0.5 Å , или ~15% от межатомного расстояния K–K (3.6 Å), что, согласно критерию Линдемана, указывает на плавление подрешетки калия. Таким образом, с повышением температуры растет объем пустот, в которых располагаются ионы калия, что отражается на значительном увеличении амплитуды их колебаний и, следовательно, на уменьшении прочности связывания катионов калия в решетке. Такое ослабление связи приводит к увеличению подвижности катионов калия, т. е. к увеличению проводимости. При этом можно предположить наличие корреляции между движением катионов калия и колебаниями тетраэдров FeO_4, аналогичной корреляции между проводимостью и вращением подобного рода тетраэдров в высокотемпературных фазах Li_2SO_4 и Na_3PO_4, — так называемый механизм ”пароходного колеса“ (paddle-wheel-mechanism).

$RbMeO_2$ (Me=Al, Ga, Fe)

Выше уже было отмечено, что замещение алюминия в KMO_2 переходными металлами большего размера приводит к повышению электрических характеристик твердых электролитов, связанному с расширением ячейки. Соответственно, следует ожидать повышения проводимости при замещении катионов калия катионами большего размера, например, рубидия и цезия. И действительно, проводимость изоструктурных соединений $ReMeO_2$ (Re = K, Rb, Cs; Me =Al, Ga, Fe) растет в ряду $KMeO_2 \rightarrow RbMeO_2 \rightarrow CsMeO_2$, т.е. с увеличением размера щелочного катиона (рисунок 5.34).

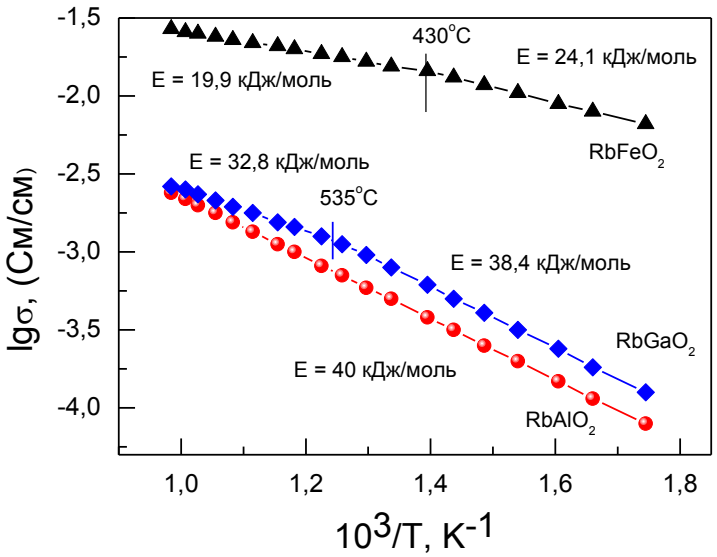


Рисунок 5.34 - Температурные зависимости электропроводности соединений $ReMeO_2$ (Re = K, Rb, Cs).

Нами было предпринято систематическое нейтронографическое исследование измененииий кристаллической структуры данного семейства ТЭЛ на основе рубидия.

$\underline{RbAlO_2}$

Как и ожидалось, нейтронограмма (рисунок 5.35) твердого электролита $RbAlO_2$ при комнатной температуре, подобна нейтронограмме $KAlO_2$.

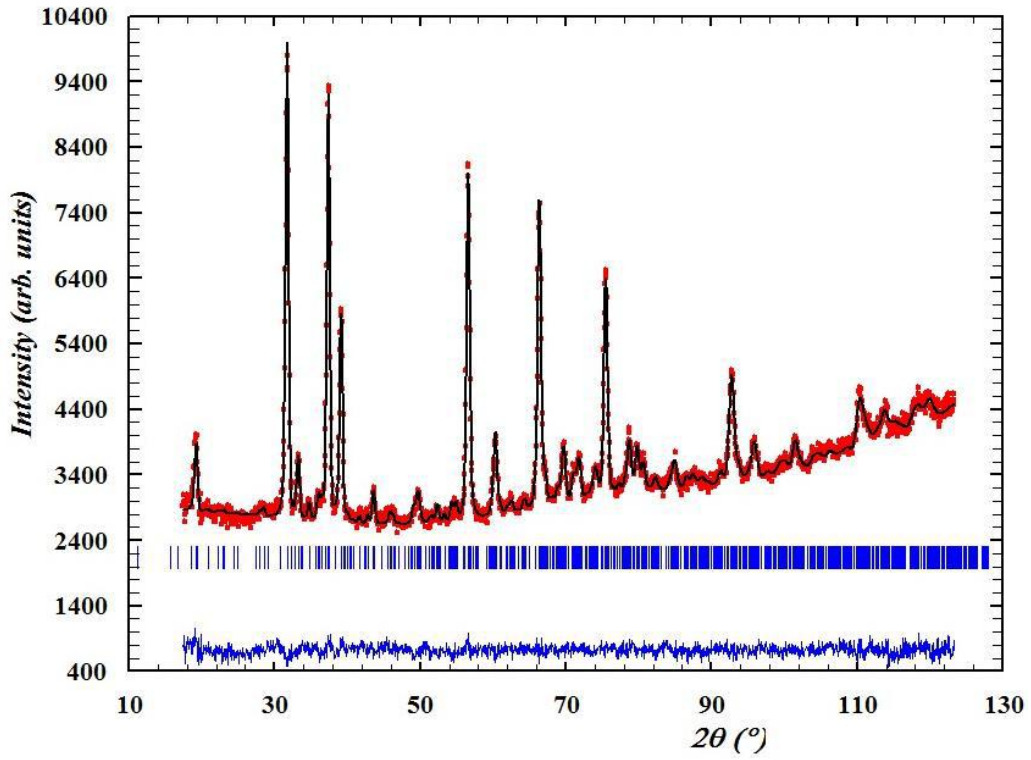


Рисунок 5.35– Нейтронограмма моноалюмината калия $RbAlO_2$ при 300 К. Красным цветом обозначены экспериментальные интенсивности рефлексов, чёрным цветом – рассчитанные интенсивности, синим цветом – разность между ними; штрихи – угловые положения рефлексов.

Некоторые отличия в интенсивностях рефлексов связаны с разными амплитудами рассеяния нейтронов рубидием и алюминием. Линейная зависимость проводимости от температуры в Аррениусовых координатах (рисунок 5.34) во всем исследованном нами температурном интервале указывает на отсутствие фазового структурного перехода, поэтому температурную зависимость кристаллической структуры не исследовалась. При комнатной температуре параметры орторомбической решетки низкотемпературной фазы оказались равными: ***a***=5.569 (1) Å, ***b***=11.187 (2) Å, ***c***=15.809 (2) Å, и, как и ожидалось, значительно превосходящими параметры решетки алюмината калия: ***a***=5.4389(1) Å, ***b***=10.9235(2) Å, ***c***=15.4563(2) Å.

$RbGaO_2$

Известно, что соединение $RbGaO_2$ также как $RbAlO_2$ и $KAlO_2$ кристаллизуется в структуре β-кристобалита (модель решетки показана на рис. 5.11). Наши нейтронографические эксперименты подтвердили это предположение. Нейтронограмма $RbGaO_2$ при комнатной температуре приведена на рисунке 5.36. Ее индицирование подтвердило изоструктурность $KAlO_2$ и дало для $RbGaO_2$ параметры орторомбической решетки: ***a***= 5.6349 (1) Å, ***b***= 11.3157(2) Å, ***c***= 16.1240(1) Å.

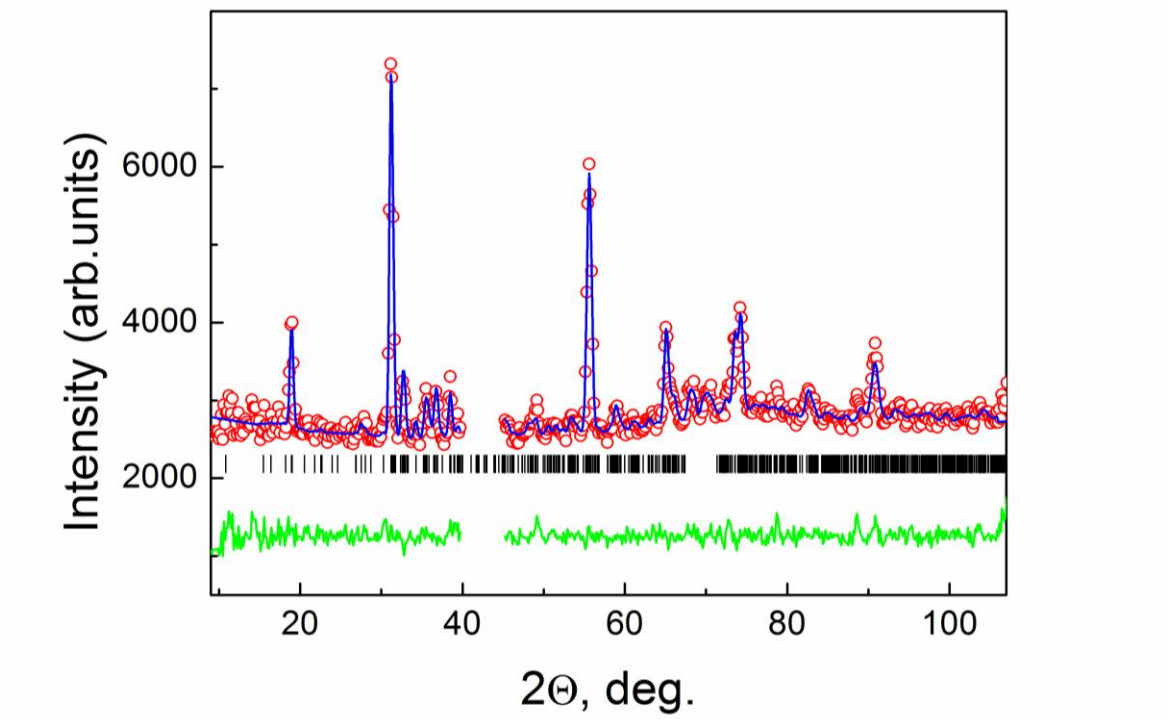
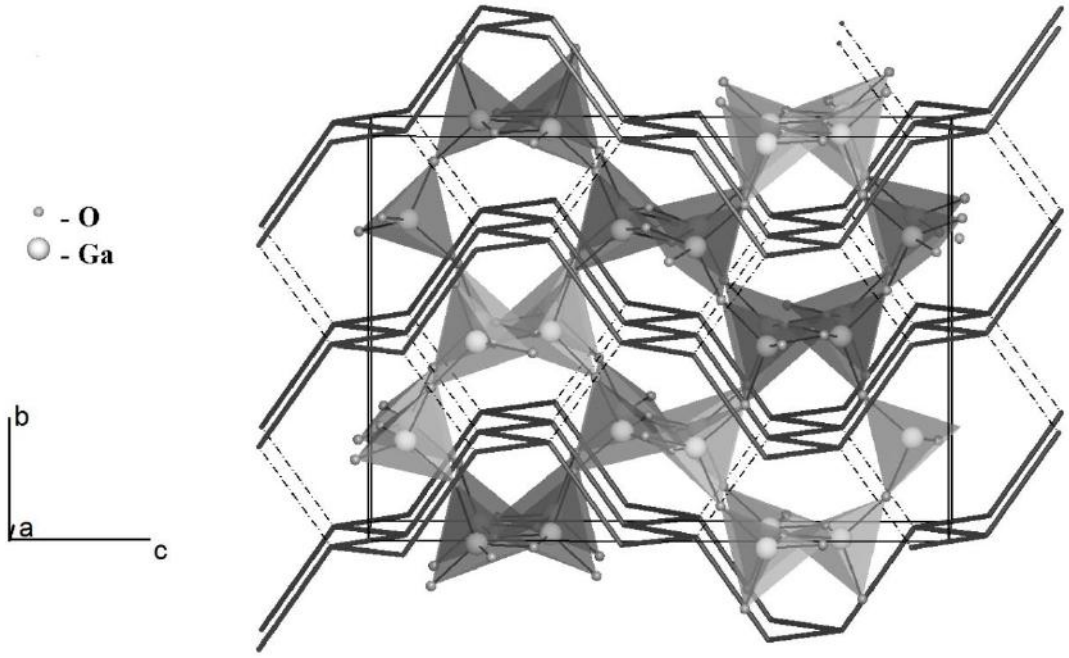


Рисунок 5.36– Нейтронограмма моноалюмината калия $RbGaO_2$ при 300 К. Красным цветом обозначены экспериментальные интенсивности рефлексов, синим цветом – рассчитанные интенсивности, зеленым цветом – разность между ними; штрихи – угловые положения рефлексов.

При комнатной температуре орторомбическая решетка, как было показано выше для $KAlO_2$, представляет собой жесткий каркас, но только не из тетраэдров AlO_4, а из тетраэдров GaO_4, связанных между собой вершинными атомами кислорода. В каркасе имеются пустоты, в которых располагаются катионы щелочного металла Rb (см. рисунок 5.37).



Штрихпунктирные линии – элементарные каналы III и IV.

Рисунок 5.37 – двумерная система каналов (010) в орторомбической фазе $RbGaO_2$.

Используя экспериментальные структурные параметры методом тайлинга с помощью метода компьютерного моделирования, мы показали, что имеющаяся в решетке система пустот, как и в $KAlO_2$, формирует в структуре пять наборов сквозных каналов, по которым возможно движение катионов Rb^+, что и обусловливает ионную проводимость. С учетом коэффициента деформации (γ), учитывающего поляризацию подвижных катионов и анионов каркаса при прохождении носителей тока через канал (для оксидных твердых электролитов с подвижными катионами Rb^+ $\gamma = 0.85$, что соответствует 15 %-ной деформации катионов и анионов), был выбран критический радиус прохождения рубидия через канал $r_c \geq 2.42$ Å. С использованием этого критерия мы разбили каналы на два типа, значительно различающиеся по величине поперечного сечения (см. рис.5.23). К первому относятся узкие каналы III и IV (r_c<2.42 Å), движение по которым ионов Rb^+ затруднено. Как следствие, ниже температуры фазового перехода ионы калия могут перемещаться только по трем каналам I, II и V (r_c>2.42 Å), образующим двумерную систему (010) (рисунок 5.37).

При температуре выше точки излома Аррениусовской кривой (рис.5.34) на картине рассеяния нейтронов наблюдаются качественные изменения: исчезает часть рефлексов и возникает дополнительное диффузное рассеяние (рисунок 5.38), т.е. также наблюдается структурный переход.

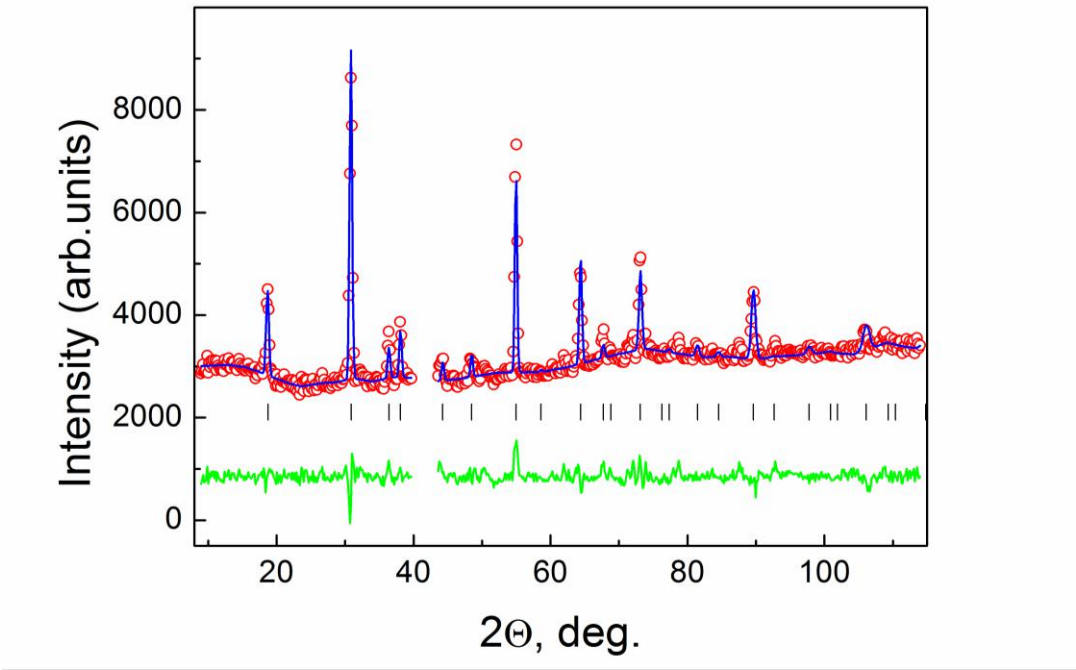


Рисунок 5.38 – Нейтронограмма моноалюмината калия $RbGaO_2$ при 580 К. Красным цветом обозначены экспериментальные интенсивности рефлексов, синим цветом – рассчитанные интенсивности, зеленым цветом – разность между ними; штрихи – угловые положения рефлексов.

Такие изменения наблюдались и на нейтронограммах изоструктурных соединений $KAlO_2$ и $KFeO_2$ при фазовом переходе в высокотемпературную кубическую структуру, что дает основания полагать, что и в $RbGaO_2$ возникла разупорядоченная кубическая структура с параметром решетки $\boldsymbol{a}_{cub}$= 8.0961(3) Å. На рисунке 5.39*a* показано изменение приведенных параметров квазикубической решетки $\boldsymbol{a}_{cub} = \boldsymbol{a}_{ortho}*\sqrt{2}$;$\boldsymbol{b}_{cub} = \boldsymbol{b}_{ortho}/\sqrt{2}$;$\boldsymbol{c}_{cub} = \boldsymbol{c}_{ortho}/2$, а на рисунке 5.39*b* представлена температурная зависимость нормированного объема. При общем увеличении объема и параметров наблюдается сильная анизотропия в расширении решетки в орторомбической фазе, приводящая к выравниванию их значений при достижении температуры фазового перехода.

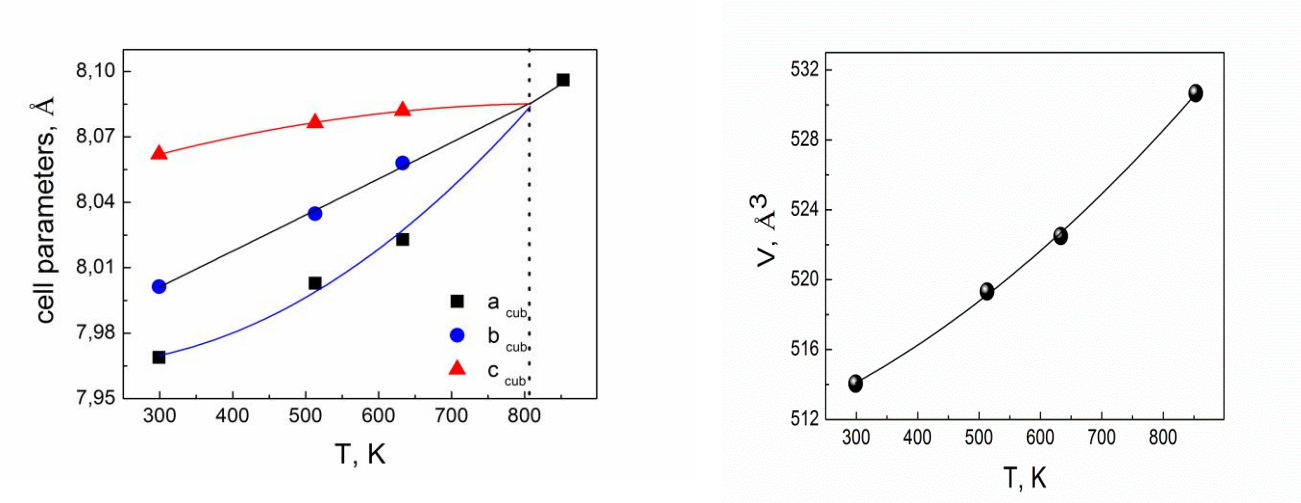


Рисунок 5.39 - Температурные зависимости приведенных параметров решетки $RbGaO_2$: $\boldsymbol{a}_{cub} = \boldsymbol{a}_{ortho}*\sqrt{2}$; $\boldsymbol{b}_{cub}= \boldsymbol{b}_{ortho}/\sqrt{2}$; $\boldsymbol{c}_{cub} = \boldsymbol{c}_{ortho}/2$ (a) и объёма элементарной ячейки (b) $\boldsymbol{V}_{ub} = \boldsymbol{V}_{ortho}/2$.

Анализ показал, что с увеличением температуры каркас - образующие тетраэдры (в данном случае GaO_4) поворачиваются в решетке, стремясь выстроиться вдоль

пространственной диагонали куба. Максимальная скорость разворота наблюдается в области структурного перехода. В то же время приведенный объем ячейки увеличивается с температурой монотонно (рисунок 5.39*b*), не испытывая аномалий при изменении симметрии решетки. Т.е. уменьшение энергии активации при фазовом переходе не связано напрямую с увеличением объема ячейки, а вызвано внутрирешеточной перестройкой.

Как было показано выше, в низкотемпературной форме в решетке твердого электролита $RbGaO_2$ наблюдаются пять возможных каналов проводимости. Однако из-за своего сечения проводят лишь три из них, и проводимость оказывается двумерной. Также методом тайлинга мы рассчитали сечения каналов для всех температур. С ростом температуры до 633K сечения каналов увеличиваются, что согласуется с увеличением проводимости, однако радиусы каналов III и IV остаются меньше критического значения 2.42 Å (рис.5.40).

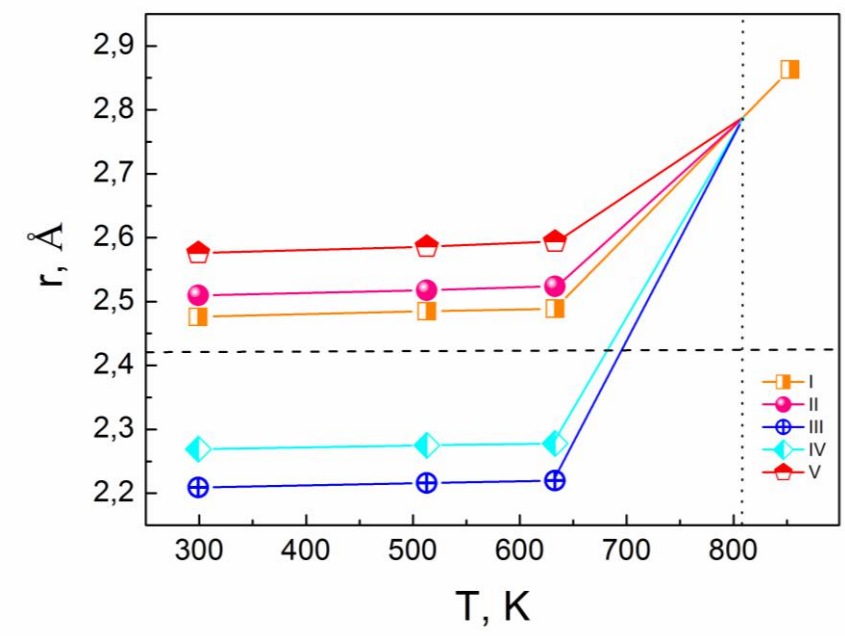


Рисунок 5.40 - Температурные зависимости радиусов окон каналов проводимости (I)-(V) в орторомбической и кубической фазе $RbGaO_2$.

При T~800 K в $RbGaO_2$ происходит фазовый переход в высокотемпературную кубическую структуру с параметром решетки a_{cub} = 8.0961Å, сопровождаемый скачкообразным увеличением и выравниванием размеров каналов миграции (рисунок 5.40). При этом все пять каналов становятся эквивалентными, т. е. проводимость становится возможной по всем каналам и приобретает трехмерный характер (рисунок 5.41).

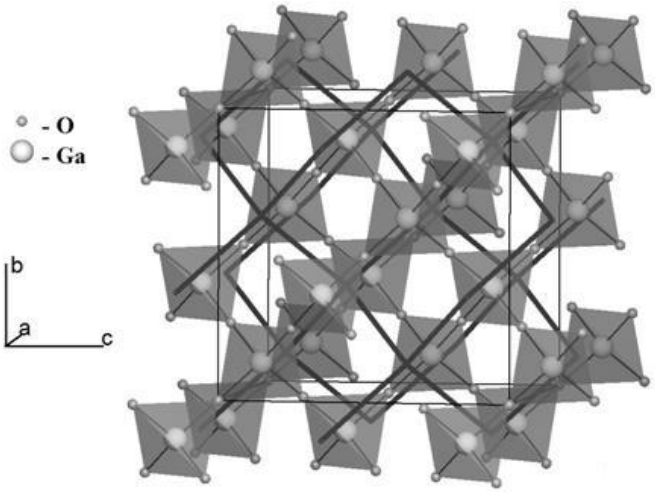


Рисунок 5.41–Трехмерная система каналов и кристаллическая структура высокотемпературной фазы $RbGaO_2$.

Фазовый переход сопровождается изломом в Аррениусовских кривых, свидетельствующим о скачкообразном уменьшении энергии активации.

Еще одним фактором, меняющим энергию активации, является возникающее с температурой разупорядочение. Проявлением его в эксперименте является, во-первых, возникающее на нейтронограмме дополнительное диффузное рассеяние нейтронов (рисунок 5.38) и, во-вторых, значительный рост амплитуды некоррелированных смещений атомов из узлов решетки, что отражается в увеличении фактора Дебая-Валлера (рисунок 5.42).

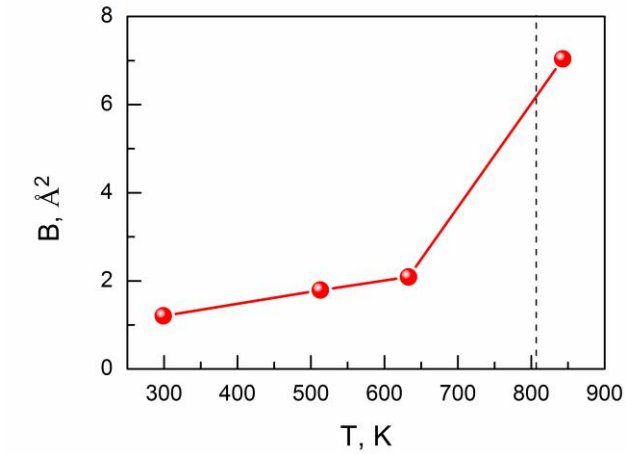


Рисунок 5.42 - Температурная зависимость теплового фактора для $RbGaO_2$.

Эти процессы естественно влияют на характер проводимости. В температурной области структурного перехода наблюдается уменьшение энергии активации, коррелируя с быстрым расширением каналов проводимости (рисунок 5.40). Но такое увеличение пространства для размещения катионов рубидия приводит к их разупорядочению и большей амплитуде колебаний. Таким образом, произошло совпадение нескольких структурных факторов, способствующих высокой проводимости материалов.

$RbFeO_2$

Другим соединением, в котором калий замещается рубидием, является соединение $RbFeO_2$. Оно интересно тем, что размер атомов железа больше размера атомов алюминия и галлия, и, соответственно, следует ожидать большей величины проводимости не только по

сравнению с калиевым электролитом, но и с $RbAlO_2$ и $RbGaO_2$. Действительно, проводимость изоструктурных соединений $RbMeO_2$ (Me =Al, Ga, Fe) растет в ряду $RbAlO_2 \rightarrow RbGaO_2 \rightarrow RbFeO_2$, т.е. с увеличением размера Me атомов (рисунок 5.34).

При комнатной температуре ионная проводимость для феррита рубидия составляет ~ 10^{-7} См·см$^{-1}$; с ростом температуры она быстро увеличивается, достигая величины 1.4×10^{-2} См·см$^{-1}$ в точке фазового перехода (724 K), а энергия активации в этом температурном интервале составляет 25.6±0,15 kJ·mol^{-1}. При дальнейшем повышении температуры рубидий - катионная проводимость увеличивается. При этом энергия активации резко снижается до 19.9±0,11 kJ·mol^{-1}. Нейтронограмма соединения $RbFeO_2$ при комнатной температуре показана на рисунке 5.43. Индицирование нейтронограммы подтвердило, что кристаллическая структура $RbFeO_2$ обладает ромбической симметрией (пространственная группа *Pbca*) с параметрами решетки ***a***= 5.71970 (1) Å, ***b***= 11.51400 (2) Å, ***c***= 16.34570(1) Å. Анализ экспериментальной нейтронограммы $RbFeO_2$, как и для $KFeO_2$ велся с учетом магнитного рассеяния, обусловленного наличием магнитного момента на атомах железа.

На вставке к рисунку 5.43 видно, что величина интенсивности магнитных пиков сравнима с интенсивностями ядерных пиков в ближних углах рассеяния. С увеличением температуры их соотношение меняется из-за уменьшения интенсивности магнитного рассеяния.

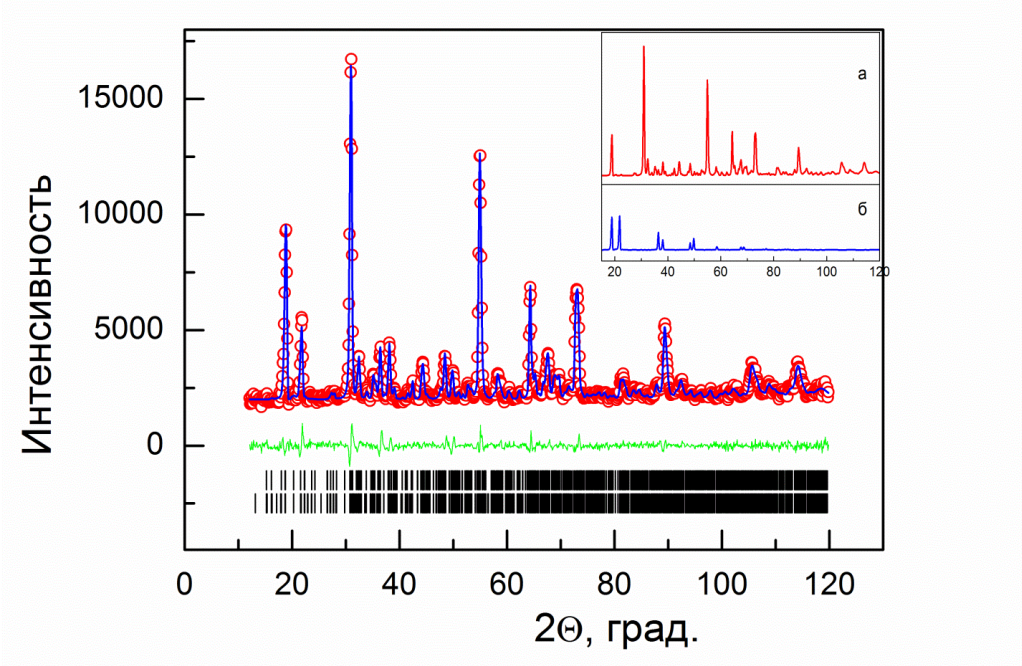


Рисунок 5.43 - Нейтронограмма$RbFeO_2$ при комнатной температуре. Точки - эксперимент, огибающая линия - расчет, нижняя линия - разность между расчетом и экспериментом. Штрихи - положения рефлексов, верхние соответствуют кристаллической структуре, нижние - магнитной структуре. Вставка: (а) – дифракционная картина от кристаллической структуры, (б) – магнитной.

На рисунке 5.44 показана нейтронограмма $RbFeO_2$ при температуре 743 K. Из-за пика от высокотемпературной камеры интервал углов 40-45 градусов исключен из анализа.

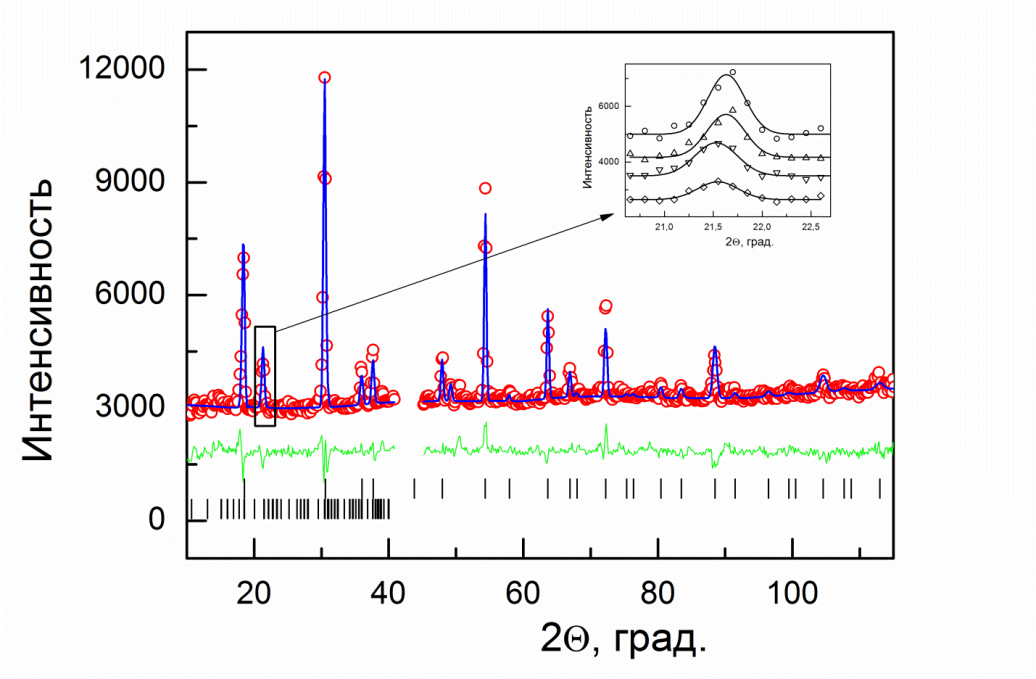


Рисунок 5.44 – Нейтронограмма $RbFeO_2$ при температуре 743 K. Точки - эксперимент, огибающая линия - расчет, нижняя линия - разность между расчетом и экспериментом. Штрихи - положения рефлексов, верхние соответствуют кристаллической структуре, нижние - магнитной структуре. На вставке показано изменение магнитных рефлексов (004) и (120) с температурой 300 K (верхний пик), 543 K (второй сверху), 743 K (третий сверху) и 843 K (нижний).

На вставке показано уменьшение магнитных рефлексов с повышением температуры, но их интенсивность в небольших углах остается еще относительно большой. В то же время, в дальних углах рассеяния, где магнитный вклад в интенсивности рефлексов из-за форм - факторной зависимости мал, часть пиков исчезает и сливается в один с меньшей шириной.

Ядерные рефлексы хорошо индицируются в кубической решетке с параметром ***a***= 8.2017 (3) Å. Очевидно, в интервале температур от 663 K до 743 K происходит структурный фазовый переход. А на нейтронограмме при 743 K наблюдается набор рефлексов от двух фаз: кубической кристаллической и орторомбической магнитной. На рисунке 5.45 показана зависимость магнитного момента на железе (точки) от температуры и теоретическая кривая зависимости магнитного момента от температуры, рассчитанная по эмпирической формуле $M(T)=M_O*[1-(T/T_M)^{\alpha}]^{\beta}$, где α и β - подгоночные параметры.

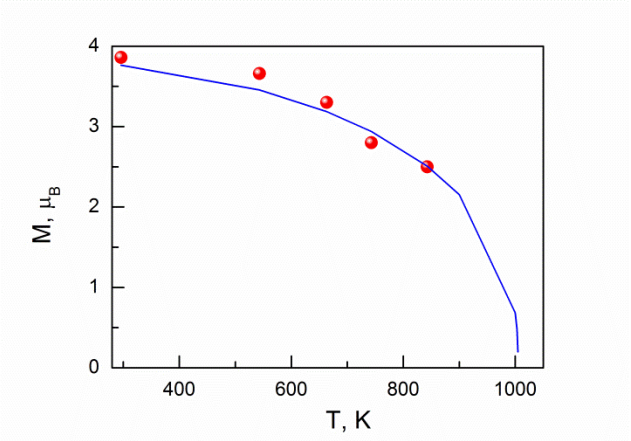


Рисунок 5.45 - Температурная зависимость магнитного Fe^{+3} момента для $RbFeO_2$. Линия – расчетная кривая.

Т.е. магнитная структура сохраняется вплоть до T~1020 K. Поэтому далее проследим лишь за изменением кристаллической структуры с температурой.

Как и в рассмотренных ранее изоструктурных соединениях расширение решетки анизотропно (рисунок 5.46, слева), объем решетки увеличивается нелинейно (рисунок 5.46, справа): с температурой скорость расширения несколько возрастает, а при фазовом переходе наблюдается небольшой скачок в объеме.

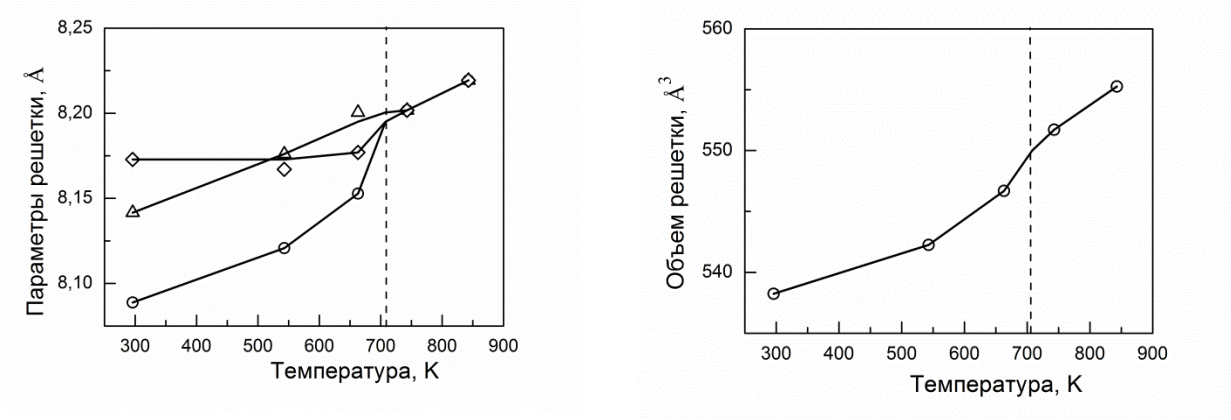


Рисунок 5.46 - Зависимость приведенных параметров квазикубической решетки и объема $RbFeO_2$ от температуры.

Как и в других соединениях этого семейства изменения в структуре $RbFeO_2$ сопровождаются значительным ростом тепловых колебаний атомов решетки. Резкое увеличение фактора Дебая-Валлера в области структурного перехода сопровождается возникновением диффузного рассеяния на нейтронограмме, что, по-видимому, отражает разупорядочение атомов в решетке, наряду с возросшими амплитудами тепловых колебаний атомов.

Геометрические аспекты структурных изменений с температурой, пути миграции проводящих катионов и размеры каналов, как и в предыдущих случаях, мы определили с использованием программы TOPOS. Карты движения катионов подобны во всех этих соединениях (пример дан на рисунке 5.24 для $KAlO_2$), а радиусы каналов для $RbFeO_2$ приведены на рисунке 5.47.

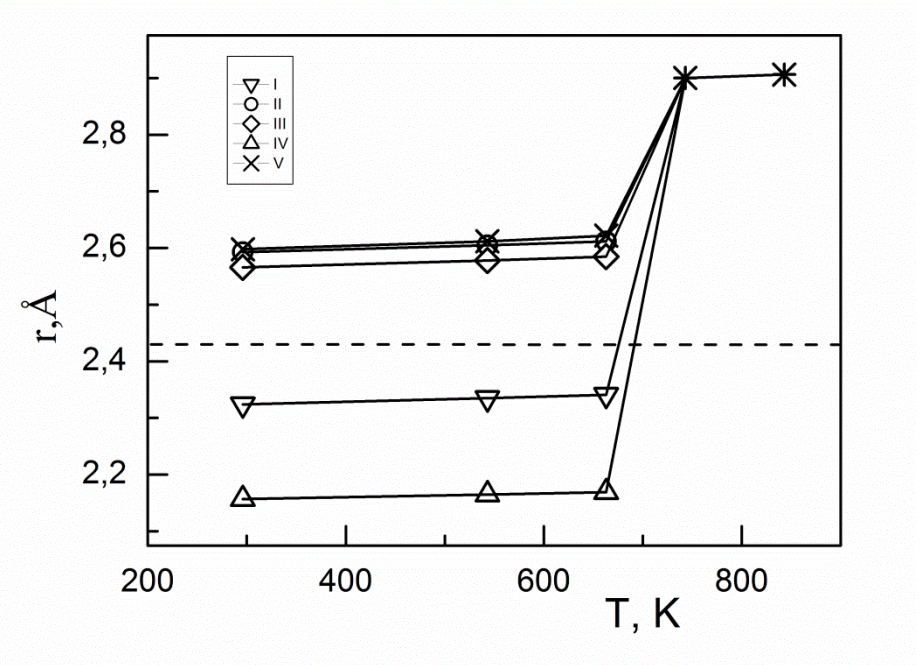


Рисунок 5.47 - Зависимость сечения каналов проводимости $RbFeO_2$от температуры. Пунктирная линия – критическое значение радиуса.

Видно, что размеры каналов увеличиваются с температурой (по трем возможен перенос заряда), а при структурном переходе их радиусы резко увеличиваются и они становятся эквивалентными (все пять проводящими). С другой стороны, расширение решетки также увеличивает объем пустот между тетраэдрами, в которых располагаются катионы рубидия, что вызывает разупорядочение катионной подрешетки, и это приводит к возникновению диффузного рассеяния на нейтронограмме и увеличению фактора Дебая-Валлера. Все эти процессы, в конечном итоге, и приводят к снижению энергии активации и дальнейшему повышению проводимости.

$KFe_{0.9}Ti_{0.1}O_2$

Задача улучшения характеристик твердых электролитов заключается в понижении их рабочей температуры и увеличении проводимости. Эта задача во многом может быть решена путем частичного замещения трехвалентных элементов в тетраэдрах четырехвалентными или замещением одновалентных щелочных металлов двухвалентными. При этом, с одной стороны, зарядовая компенсация в ячейке происходит путем образования вакансий в подрешетке щелочного металла, что значительно повышает подвижность катионов, снижает энергию активации и тем самым существенно повышает проводящие свойства. С другой стороны, такое замещение стабилизирует высокотемпературную модификацию данных соединений $ReMeO_2$ при более низких температурах, что приводит к возрастанию электропроводящих свойств таких электролитов. Так, было известно, что при введении в решетку $KAlO_2$ 10% четырехвалентного титана уже при комнатной температуре стабилизируется высокотемпературная кубическая фаза, которая возникает в чистом соединении при температуре выше $540^{O}C$.

Нами было предпринято детальное изучение взаимосвязи кристаллической структуры и проводимости титан-допированных образцов $K_{1-x}Fe_{1-x}Ti_xO_2$ в области температур 300-950К.

Подтвердилось, что допирование подрешетки железа титаном повышает проводимость образцов $K_{1-x}Fe_{1-x}Ti_xO_2$ по сравнению с исходным $KFeO_2$ (рисунок 5.48).

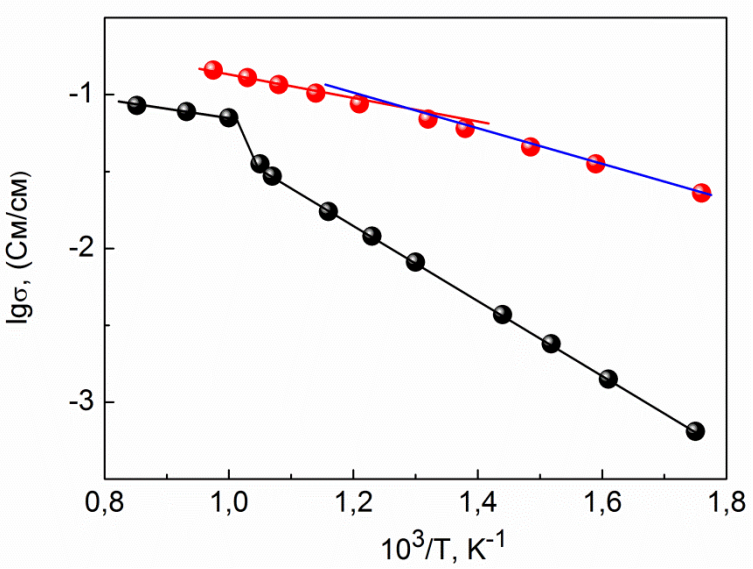


Рисунок 5.48 - Температурные зависимости удельной электропроводности $KFeO_2$ (черные кружки) и $K_{1-x}Fe_{1-x}Ti_xO_2$ (красные кружки).

Как видно из рисунка, в результате допирования проводимость увеличилась, причем в разной мере при различных температурах: при низких температурах разница значений проводимости достигает почти трех порядков, а в области высоких температур отличие

составляет всего 1,5-2 раза. При этом температура фазового перехода (излом на кривых) для допированного образца понизилась примерно на 100 градусов.

На рисунке 5.49 показана нейтронограмма образца $K_{0.9}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_2$.

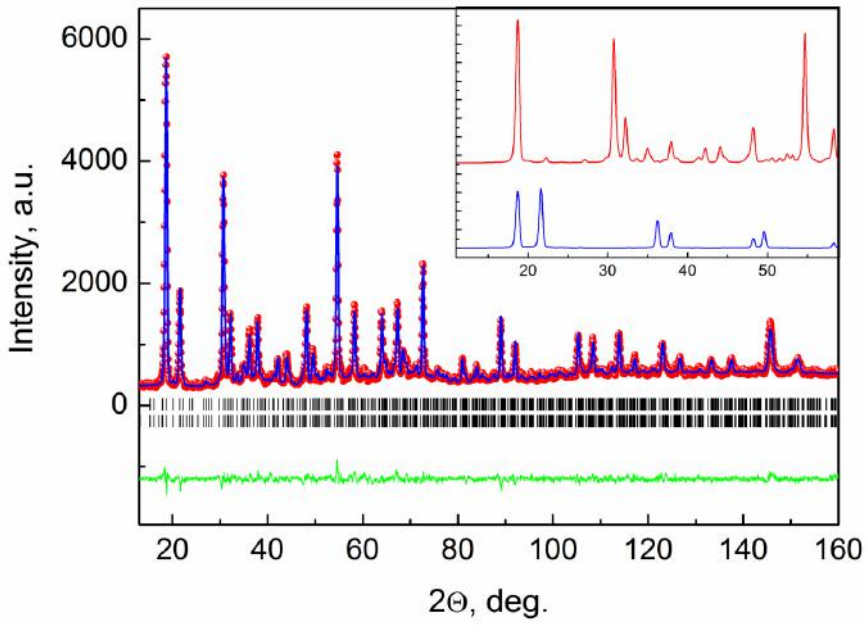


Рисунок 5.49 – Нейтронограмма $K_{0.9}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ при комнатной температуре. Точки - эксперимент, огибающая линия - расчет, нижняя линия - разность между расчетом и экспериментом. Штрихи - положения рефлексов, верхние соответствуют кристаллической структуре, нижние - магнитной структуре. Вставка: (красная линия) – дифракционная картина от кристаллической структуры, (синяя линия) – магнитная.

Анализ ее показал, что структура $K_{0.9}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ при комнатной температуре осталась орторомбической, как у исходного образца $KFeO_2$, и на нейтронограмме присутствует вклад от магнитной структуры. На вставке отдельно показаны вклады ядерного и магнитного рассеяния нейтронов. С ростом температуры до 650K на нейтронограммах наблюдаются изменения, аналогичные изменениям в картине дифракции исходного образца $KFeO_2$: при повышении температуры имеет место уменьшение интенсивности рефлексов при малых углах рассеяния (уменьшается магнитный вклад), хотя общий вид дифрактограмм качественно не меняется - все рефлексы сохраняются. При этом увеличиваются параметры и объем решетки, а также растут величины тепловых факторов атомов, что является характерным при нагреве.

Для низких температур наблюдалась хорошая сходимость расчетной и экспериментальной нейтронограмм. Однако при достижении температуры 700K эта сходимость резко ухудшилась, хотя качественно внешний вид нейтронограммы сохранился. Для объяснения этого явления нами было сделано предположение о фазовом переходе в кубическую высокотемпературную структуру с сохранением магнитной структуры. В пользу этого свидетельствует зависимость интенсивности чисто магнитного рефлекса на угле рассеяния 21.6^o (рисунок 5.50) от температуры. Видно, что рефлекс исчезает при температуре выше структурного перехода, и на графике интенсивности нет аномалий во всем температурном интервале. В такой двухфазной модели удалось хорошо описать экспериментальные нейтронограммы в области температур от 700 до 850K.

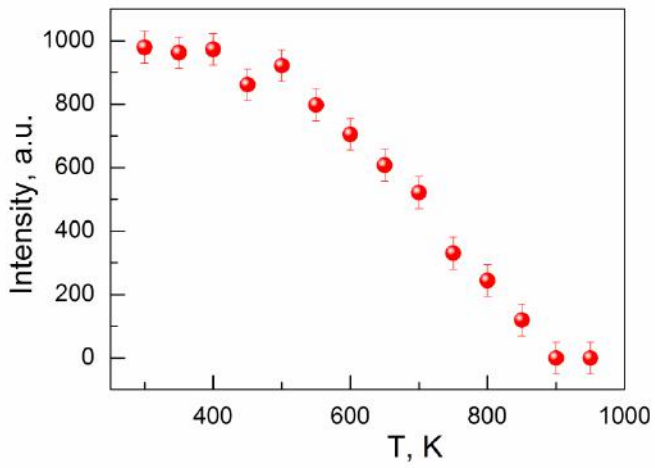


Рисунок 5.50 - Изменение интенсивности магнитного рефлекса с температурой.

Для примера на рисунке 5.51 приведены результаты описания экспериментальных нейтронографических данных для температуры 800K.

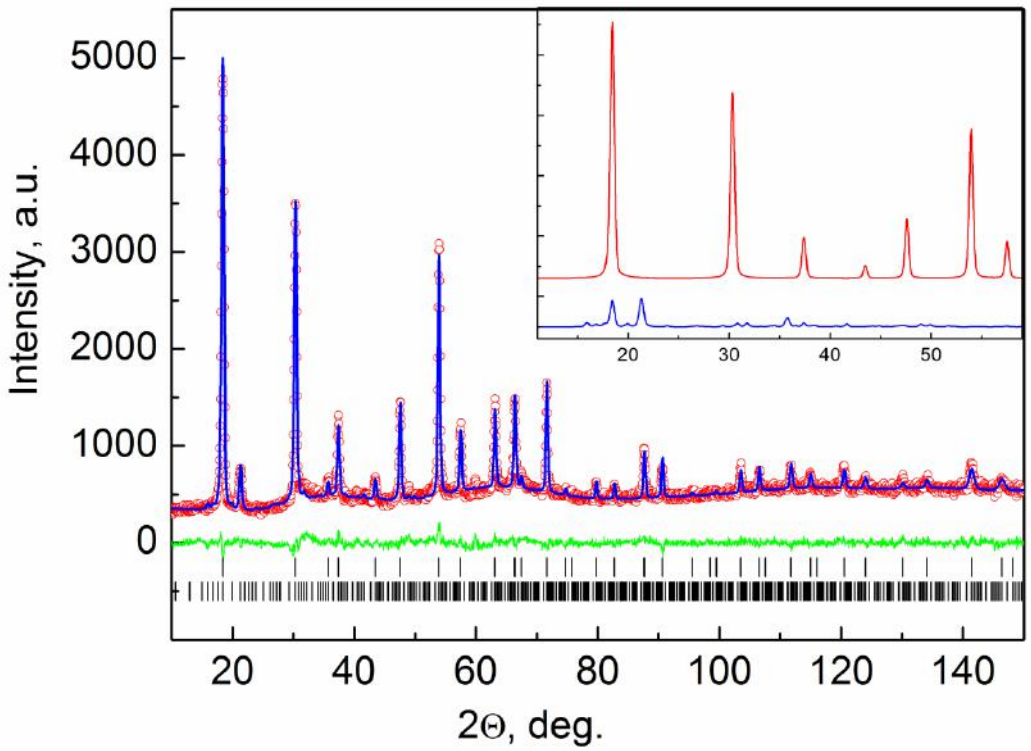


Рисунок 5.51 – Нейтронограмма $K_{0,9}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_2$ при температуре 800 К. Красные кружки - эксперимент, огибающая синяя линия – расчет, нижняя зеленая – разность. Расчет в модели кубической ядерной структуры с присутствием магнитного вклада. Верхние штрихи – это угловые положения hkl ядерных рефлексов, нижние – hkl магнитных рефлексов.

Видно, что основные рефлексы, как и в предыдущих случаях, хорошо описываются в разупорядоченной модели кубической решетки, тогда как дополнительные пики соответствуют магнитной структуре (их вклады представлены на вставке рисунка 5.51). При 900K магнитный вклад исчезает, и на нейтронограммах наблюдаются только ядерные пики кубической структуры. Эксперименты, выполненные при последовательном охлаждении, показали полную обратимость изменений в решетке, произошедшую при нагреве образца. На рисунке 5.52 представлена зависимость параметров решетки от температуры. Следует,

однако, отметить некоторую особенность. В соединениях $ReMeO_2$ при общем увеличении параметров решетки с температурой разница в их величинах снижалась, исчезая при структурном переходе. Здесь же наблюдается некоторое увеличение расхождения в величинах параметров решетки в промежуточной области температур 400-600 K.

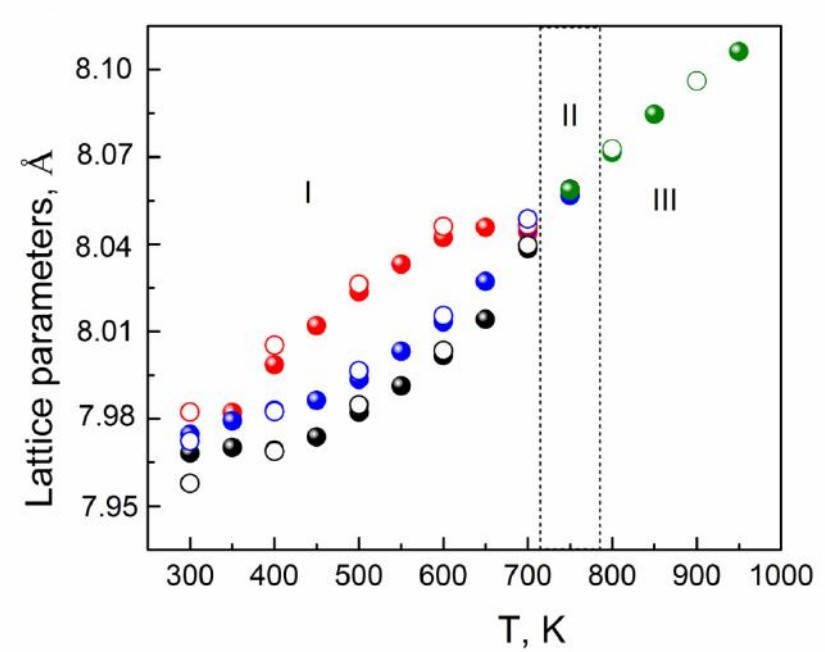


Рисунок 5.52 - Зависимость параметров решетки от температуры в $K_{0,9}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_2$

Также наблюдаются изменения в картине диффузного рассеяния, величина которого скачком увеличивается в области температур фазового перехода (рисунок 5.53а). На рисунке 5.53б для сравнения приведен фон для недопированного феррита калия.

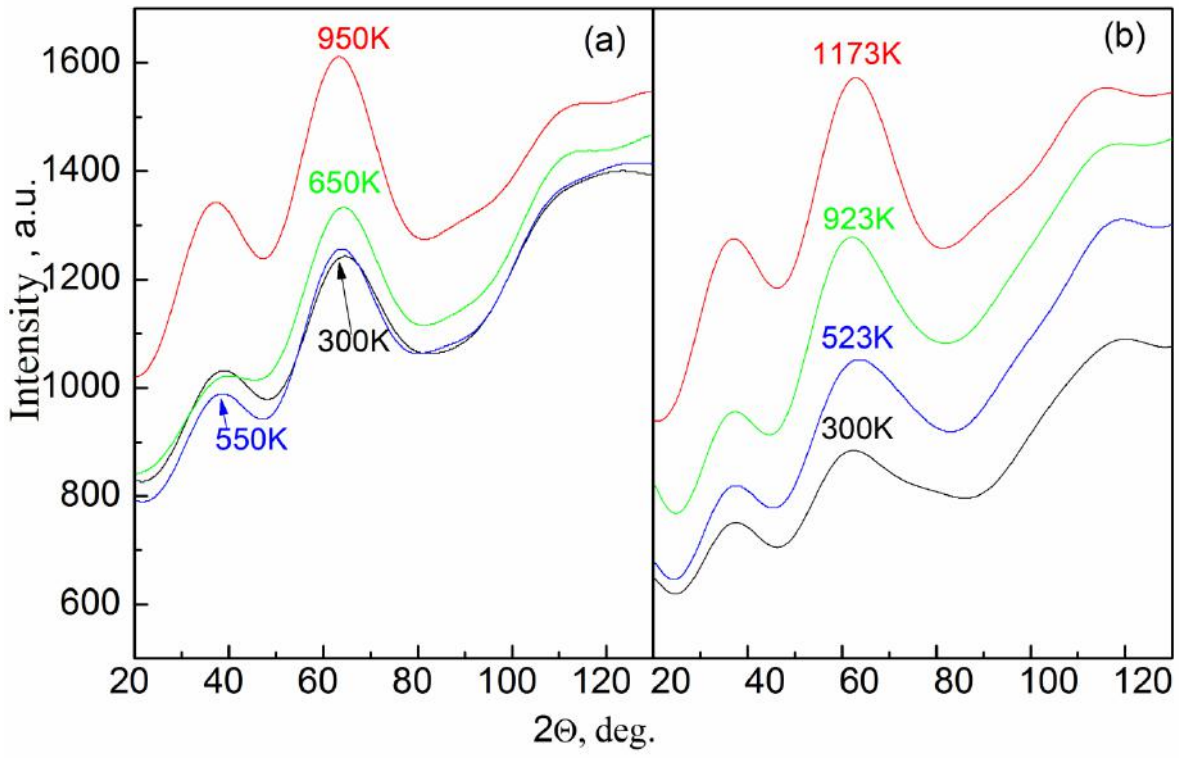


Рисунок 5.53 - Диффузный фон образцов $K_{0,9}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_2$ (a) и $KFeO_2$ (b) при разных температурах

Анализ кристаллографических данных, проведенный с целью выявления факторов, значительно повышающих величину проводимости в допированном соединении $K_{0.9}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ по отношению к исходному составу $KFeO_2$, показал следующее. Во-первых, при замещении железа на титан увеличился объем решетки, и это превышение наблюдается во всем температурном интервале (рисунок 5.54).

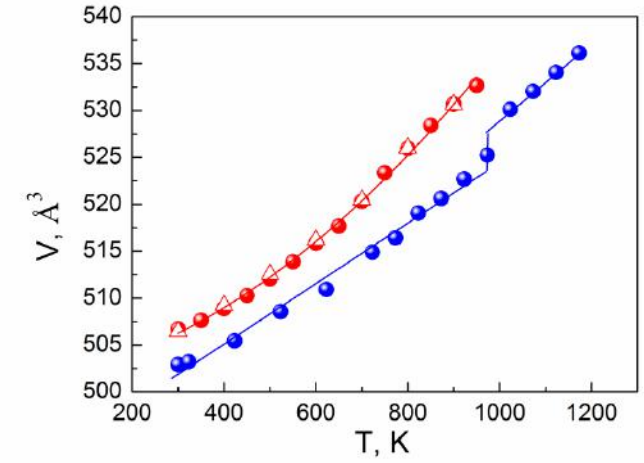


Рисунок 5.54 - Зависимость объема от температуры образцов $K_{0,9}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_2$ (красные точки – при нагреве, красные треугольники – при охлаждении) и $KFeO_2$ (синие круги).

Однако на температурной зависимости $KFeO_2$ наблюдается небольшой скачок объема при переходе в кубическую фазу, тогда как в $K_{0.9}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ скачок полностью отсутствует, а наблюдается лишь излом. Такое поведение качественно согласуется с зависимостями проводимости данных соединений: скачок проводимости в $KFeO_2$ и излом в $K_{0.9}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ при общем росте проводимости. В то же время коэффициенты объемного расширения до структурного перехода в обоих соединениях примерно одинаковы: 0.033 $Å^3$/K и 0.031 $Å^3$/K для $KFeO_2$ и $K_{0.9}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_2$, соответственно. Однако энергия активации при допировании уменьшилась примерно в 2 раза, от 52,6 ± 0,2 кДж/моль до 25,8 ± 0,1 кДж/моль. Также количественного согласия нет и после перехода. Все это позволяет говорить об отсутствии прямой корреляции проводимости с изменением объема решетки.

С помощью программы TOPOS мы построили миграционную карту для катионов калия (рисунок 5.55).

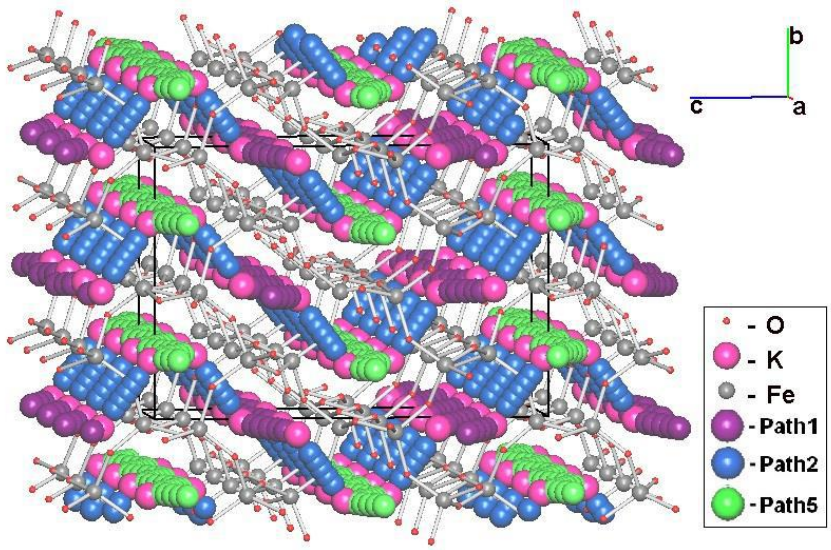


Рисунок 5.55 - 2D миграционная карта катионов калия, образованная посредством геометрических и энергетических доступных путей в структуре $K_{0.9}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_2$.

Вычисленные размеры каналов приведены в таблице 5.6. Из нее видно, что в структуре есть узкие каналы, в которых, в соответствии с геометрическим критерием миграция катионов K^+ затруднена (радиус каналов не превышает 2.30Å). Как следствие, ниже температуры фазового перехода ионы калия могут перемещаться только по трем каналам (I, IV и V), образующим двумерную систему, тогда как после фазового перехода по всем пяти.

В низкотемпературной и высокотемпературной фазах зависимость средних радиусов канала поперечного сечения от температуры для соединений $KFeO_2$ и $K_{0,9}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_2$ отличается лишь положением скачка, соответствующим температуре фазового перехода (рисунок 5.56).

Интересно, что равные по величине скачки на рисунке 5.56 не приводят к подобному равенству величин скачков проводимости, поскольку в легированном образце энергия активации должна быть низкой благодаря «плавлению» подрешетки калия. Повидимому, в ромбической фазе нелегированного $KFeO_2$ перенос атомов калия вызван термоактивированными вакансиями калия. Но в таком случае энергия активации, наряду с энергией миграции, включает энергию образования дефектов. А в низкотемпературной фазе $K_{0,9}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_2$, энергия активации существенно меньше, так как она включает в себя только энергию миграции.

Таблица 5.6 - Радиусы каналов I-V миграции катионов калия (Å) в орторомбической и кубической фазах $KFe_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ при различных температурах.

T, K**heat**	**I**	**II**	**II**	**IV**	**V**
300	2,527	2,163	2,219	2,5025	2,441
350	2,5355	2,174	2,23	2,5005	2,429
400	2,575	2,1645	2,252	2,4485	2,415
450	2,6265	2,176	2,255	2,414	2,41
500	2,634	2,1785	2,256	2,422	2,401
550	2,6345	2,192	2,271	2,435	2,422
600	2,5845	2,2325	2,26	2,507	2,442
650	2,576	2,247	2,268	2,5455	2,461
700	2,835	2,347	2,308	2,3625	2,407
750			2,849		
800			2,854		
850			2,858		
900			2,863		
T, K**cool**	**I**	**II**	**II**	**IV**	**V**
300	2,5535	2,159	2,224	2,452	2,423
400	2,5915	2,1625	2,244	2,4385	2,411
500	2,614	2,194	2,26	2,429	2,421
600	2,639	2,219	2,278	2,4505	2,423
700	2,86	2,3365	2,313	2,386	2,483
800			2,854		
900			2,863		

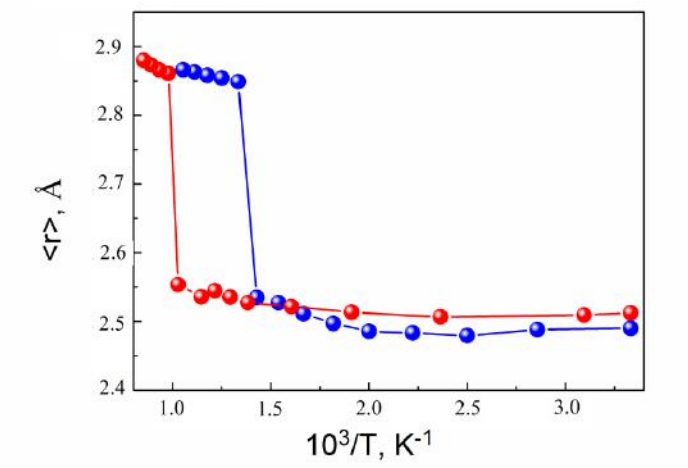


Рисунок 5.56 - Средний радиус канала в зависимости от обратной температуры. Красные значки - $KFeO_2$, синие значки - $K_{0,9}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_2$.

При переходе энергия активации для $K_{0,9}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_2$ постепенно уменьшается из-за увеличения и уравнивания размеров каналов миграции. Скачкообразное увеличение ионной компоненты проводимости $KFeO_2$ при фазовом переходе может быть отчасти вызвано разупорядочением подрешетки калия. Это предположение подтверждается близкими энергиями активации в $KFeO_2$ и $K_{0,9}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_2$, после температуры фазового перехода. Более высокая проводимость $K_{0,9}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_2$ объясняется более высокой концентрацией вакансий калия, связанной с гетеровалентным замещением атомов Fe.

При рассмотрении вопроса о температурной зависимости проводимости, необходимо учитывать также «плавление» подрешетки калия, которая проявляется в появлении диффузного гало на нейтронограммах и в увеличении фактора Дебая-Валлера атомов калия. Анализ температурных зависимостей этих параметров показывает их прямую связь с температурной зависимостью проводимости (рисунки 5.57 и 5.58).

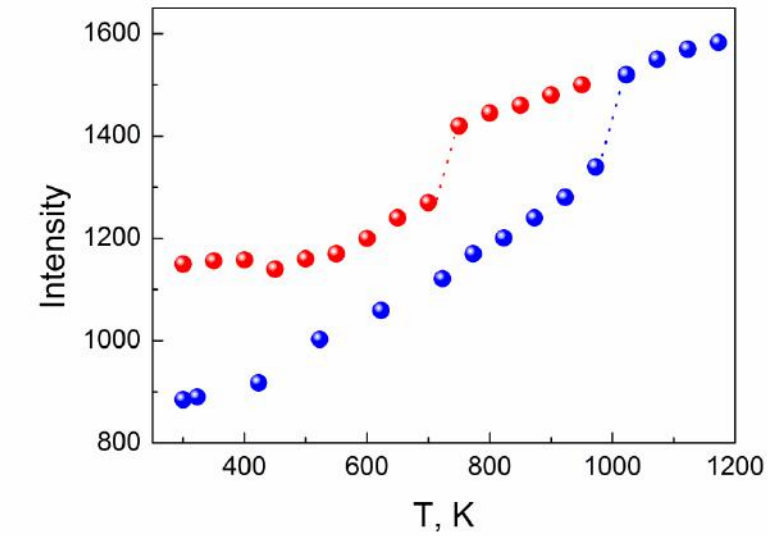


Рисунок 5.57 - Интенсивность диффузного максимума на 63 градусах при разных температурах. Красные точки - $KFeO_2$, синие - $K_{0,9}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_2$.

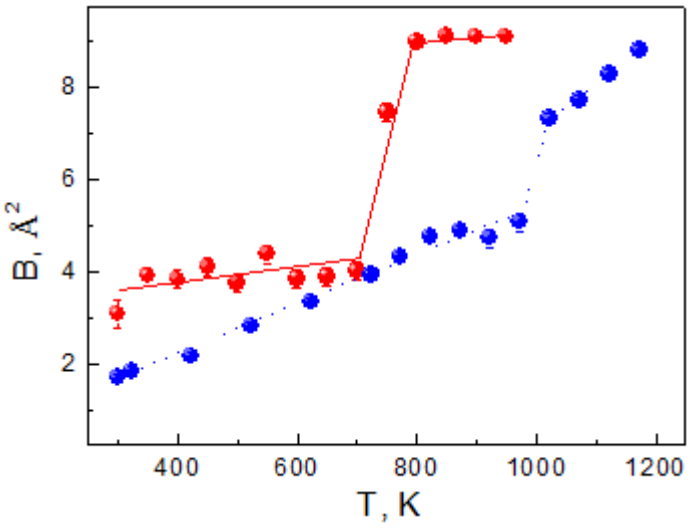


Рисунок 5.58 - Зависимость фактора Дебая-Валлера от температуры. Красные значки - $K_{0,9}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_2$, синие - $KFeO_2$.

Мы видим, что эти параметры наряду со средним радиусом канала (рисунок 5.56) проявляют даже большую чувствительность к фазовому переходу, чем параметры элементарной ячейки (рисунок 5.52). Возможный дополнительный вклад в проводимость в суперионном состоянии вносят эффекты корреляции движения катионов калия и колебаний тетраэдров.

Таким образом, полученные нами нейтронографические данные подтверждают существование тесной корреляции между геометрическими особенностями кристаллической структуры $AMeO_2$ (A=K, Rb; Me=Al, Fe, Ga) и транспортными характеристиками. Наши результаты подтверждают наличие каналов большого радиуса в суперионном состоянии. При малой подвижности проводящих катионов, увеличение размеров каналов оказывает значительное влияние на проводимость. Также большой вклад в рост проводимости дает динамическое разупорядочение катионной подрешетке, что, с повышением температуры, приводит к "плавлению" подрешетки калия. Однако еще более важным фактором, особенно при низких температурах, является наличие вакансий в подрешетке катионов проводимости, что приводит к значительному уменьшению энергии активации из-за увеличения подвижности катионов.

Твердые электролиты семейства Li-Zr-O

С помощью методов высокотемпературной нейтронной дифракции, импедансной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии было проведено комплексное исследование взаимосвязи между кристаллической структурой, морфологией и литий-ионной проводимостью образцов Li_2ZrO_3 и $Li_{1.8}ZrO_{3-\delta}$, полученных методом твердофазного синтеза и мягкой химией. Установлено, что оба исследованных образца являются дефицитными по литию уже при комнатной температуре. Показано, что в обоих образцах происходит термическая активация и перераспределение вакансий по двум неэквивалентным литиевым позициям что приводит к скачку ионной проводимости в этих соединениях (рисунок 5.59).

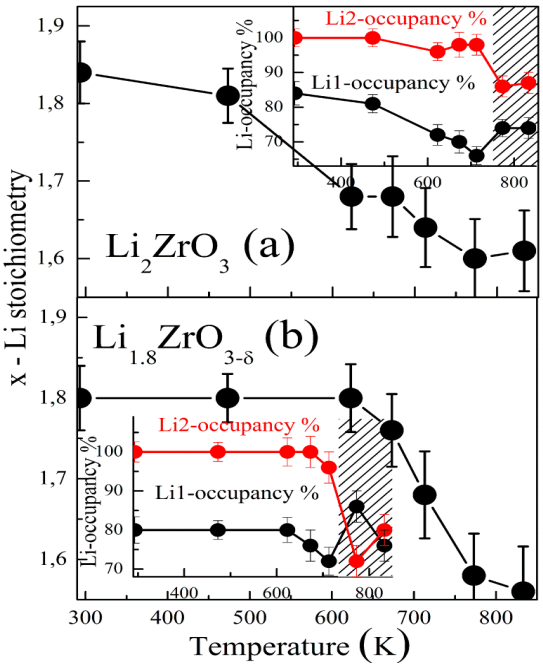


Рисунок 5.59 - Температурная зависимость заселенность литиевых октаэдров для Li_2ZrO_3(a) и $Li_{1.8}ZrO_{3-\delta}$ (b).

Были проанализированы топологические свойства кристаллической структуры, построены карты Li-ионной проводимости и сделан вывод о том, что близость радиуса каналов миграции ионов лития к граничным (критическим) значениям является сдерживающим фактором при ионном транспорте в структуре Li_2ZrO_3 и $Li_{1.8}ZrO_3$.

Li_xTiS_2

В настоящее время интеркалированный литием дисульфид титана Li_xTiS_2 является кандидатом для создания полностью твердофазных литиевых источников тока, обладающих высокими энергетическими и токовыми характеристиками. Однако процесс интеркаляции ионов Li^+ в матрицу TiS_2 изучен недостаточно, т.к. синтез богатых литием образцов является сложной задачей. Целью нашей работы являлось исследование границы однофазного состояния в системе Li_xTiS_2 и подтверждение возможного существования фаз богатых литием с $x > 1$. Фазовое равновесие в квазибинарной системе Li_x–TiS_2 было исследовано с помощью методов рентгеновской дифракции, измерения эдс (25 °C) и термического анализа (25-350) °C в широком диапазоне Li:Ti - коэффициентов (от 0 до 4). С помощью нового оригинального метода синтеза соединений Li_xTiS_2 оказалось возможным получить составы с концентрацией $x > 1$, описываемые формулой $Li_{3-\delta}TiS_2$. На рисунке 5.60 представлен полученный в данной работе фрагмент изотермического сечения фазовой диаграммы для тройной системы Li–Ti-S.

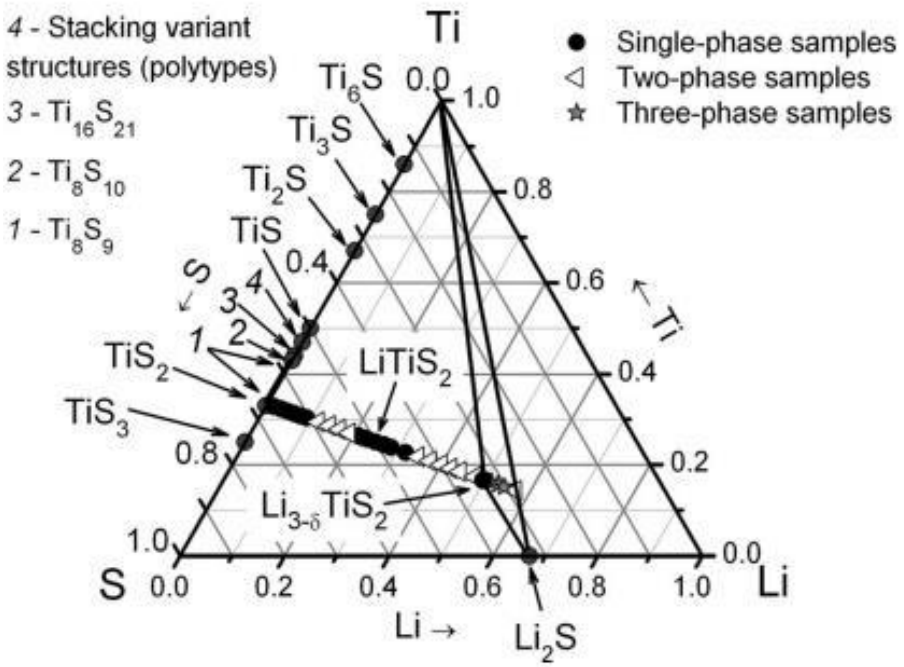


Рисунок 5.60 - Фрагмент изотермического сечения фазовой диаграммы для тройной системы Li–Ti-S.

Исследования в области твердых электролитов ведутся в содружестве с коллегами из Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

6. Магнитная структура и физические свойства систем с конкурирующим магнитным взаимодействием на основе редкоземельных и переходных металлов

Магнитные свойства статистически упорядоченных систем и фазовые переходы в них являются объектами многих экспериментальных и теоретических исследований. Но наиболее интересными из них представляются системы, полученные суперпозицией двух соединений, которые имеют конкурирующие взаимодействия, как, например, ферро- и антиферромагнитные взаимодействия, обменная связь Рудермана-Киттеля-Касуйя-Иосиды и взаимодействие с кристаллическим электрическим полем, магнитокристаллическая анизотропии типа «легкая ось - легкая плоскость», магнитная и ферроэлектрическая степени свободы в ферроэлектриках и др. Конкурирующие взаимодействия приводят к ряду ярких эффектов, таких как скошенные и несоизмеримые магнитные структуры, спин-переориентационные переходы, процессы намагничивания первого рода, волны зарядовой плотности и др. Как известно, периодичность магнитной структуры, возникающей ниже температуры перехода в парамагнитное состояние, соответствует волновому вектору, который максимизирует фурье-компоненту обменного взаимодействия. Если в магнитоупорядоченном состоянии модулированная система обладает одноосной анизотропией, то такая система будет амплитудно-модулированной. Если анизотропия типа «легкая плоскость», то магнитное упорядочение будет геликоидальным. Таким образом, следует ожидать, что магнитные атомы, имеющие синглетное основное состояние, могут образовывать амплитудно-модулированную структуру. Одним из таких атомов, привлекших наше особое внимание, является ион Tb^{3+} в кристаллическом поле гексагональной или тетрагональной симметрии. А одним из самых интересных семейств магнитных соединений нам представляется RNi_5, магнитные свойства которого определяются тремя основными типами взаимодействий: спин-орбитальное и обменное взаимодействия, а также анизотропное взаимодействие ионов с кристаллическим электрическим полем. Соответственно, не удивительно и проявление у интерметаллидов RNi_5 целого спектра необычных физических свойств: метамагнитных переходов, магнитокалорических эффектов, способности поглощать значительные количества водорода и т.д.

В 2011 – 2016 годах нами выполнены детальные исследования магнитных структур и фазовых переходов в интерметаллидах $TbNi_5$ и $Tb_{0.95}Er_{0.05}Ni_5$. Работы проводились в кооперации с коллегами из Нейтронного центра Института им. Гельмгольца, Германия и Корейского исследовательского института атомной энергии.

До этого нами было впервые обнаружено, что магнитная структура соединения $TbNi_5$ является несоизмеримой и описывается двумя волновыми векторами $\boldsymbol{k}_1=0$ и $\boldsymbol{k}_2=2\pi c/(0, 0, \tau)$ с $\tau \approx 0.18$. При охлаждении монокристалла от 10 К до 7 К происходит спонтанный переход в “lock-in” магнитную структуру, т.е. в состояние с независящим от температуры вектором $\boldsymbol{k}_2$.

Основная методика наших последних исследований магнитного фазового перехода между несоизмеримой и “lock-in” структурами в интерметаллидах $TbNi_5$ и $Tb_{0.95}Er_{0.05}Ni_5$ заключалась в получении нейтронных сканов вблизи определенных узлов обратной решетки и изучения температурного и полевого поведения возникающих в их окрестностях сателлитов. На рисунке 6.1 изображена такая система сателлитов, полученная при разных температурах сканированием в направлении (0 0 L) около узла обратной решетки (0 0 1).

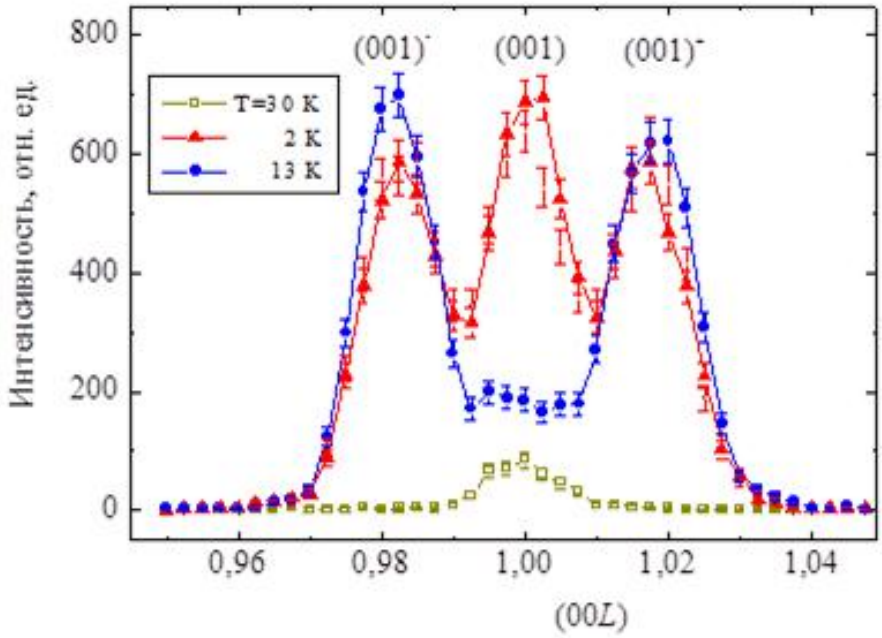


Рисунок 6.1 - Нейтронные сканы в окрестности узла (001), полученные при 2, 13 и 30 К.

Видно, что скан, измеренный в парамагнитном состоянии (T = 30 К) кристалла, содержит лишь слабый брэгговский рефлекс, обусловленный ядерным рассеянием нейтронов. Понижение температуры (T = 13 К) вызывает появление магнитных сателлитов $(001)^-$ и $(001)^+$, расположенных слева и справа от Брэгговского рефлекса (001). Дальнейшее понижение температуры (T = 7 К) сопровождается сильным ростом интенсивности Брэгговского рефлекса, тогда как интенсивности сателлитов понижаются. Охлаждение образца до 2 К не вызывает заметных изменений в интенсивностях рефлекса (001) и сателлитов $(001)^-$ и $(001)^+$.

На рисунке 6.2 показаны температурные зависимости вектора $\boldsymbol{k}_2$ и интенсивностей Брэгговского рефлекса (001) и сателлитов $(001)^-$ и $(001)^+$. Понижение температуры от 23 К до 10 К приводит к уменьшению модуля $\boldsymbol{k}_2$ от 0.025 до, 0.018 (в единицах обратной решетки). Дальнейшее охлаждение образца не влияет на величину вектора $\boldsymbol{k}_2$, но вызывает резкое увеличение интенсивности Брэгговского рефлекса (001) и заметное уменьшение интенсивности сателлитов $(001)^-$ и $(001)^+$ в интервале (10 – 7) К. Мы характеризуем этот интервал температур, как магнитный фазовый переход от несоизмеримой структуры к “lock-in” структуре. Расчет показывает, что в области перехода ферромагнитная компонента увеличивается на $\Delta\mu_f$ = 1.9 μ_B, тогда как модулированная компонента уменьшается на $\Delta\mu_{mod}$ = 1.3 μ_B.

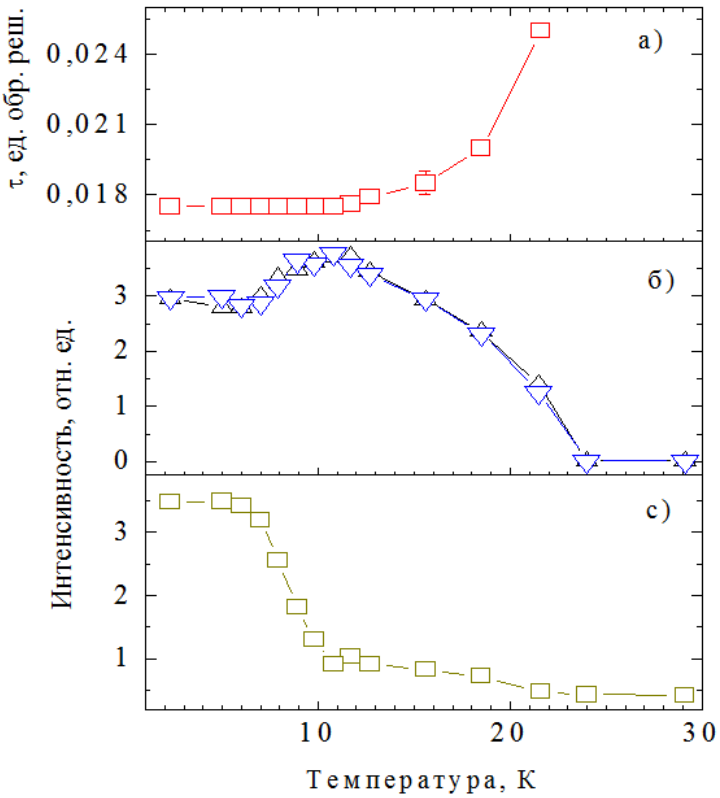


Рисунок 6.2 - Температурные зависимости (*a*) волнового вектора, (*b*) интенсивности сателлитов $(001)^{-}$ и $(001)^{+}$ и (*c*) и Брэгговского отражения (001).

Чтобы выяснить влияние внешнего поля на магнитную структуру соединения $TbNi_5$ в несоизмеримой и “lock-in” фазах, мы получили нейтронные сканы в направлении (00L) вблизи отражения (001) в магнитных полях до 6 кЭ при 2 К и 11 К (рисунок 6.3).

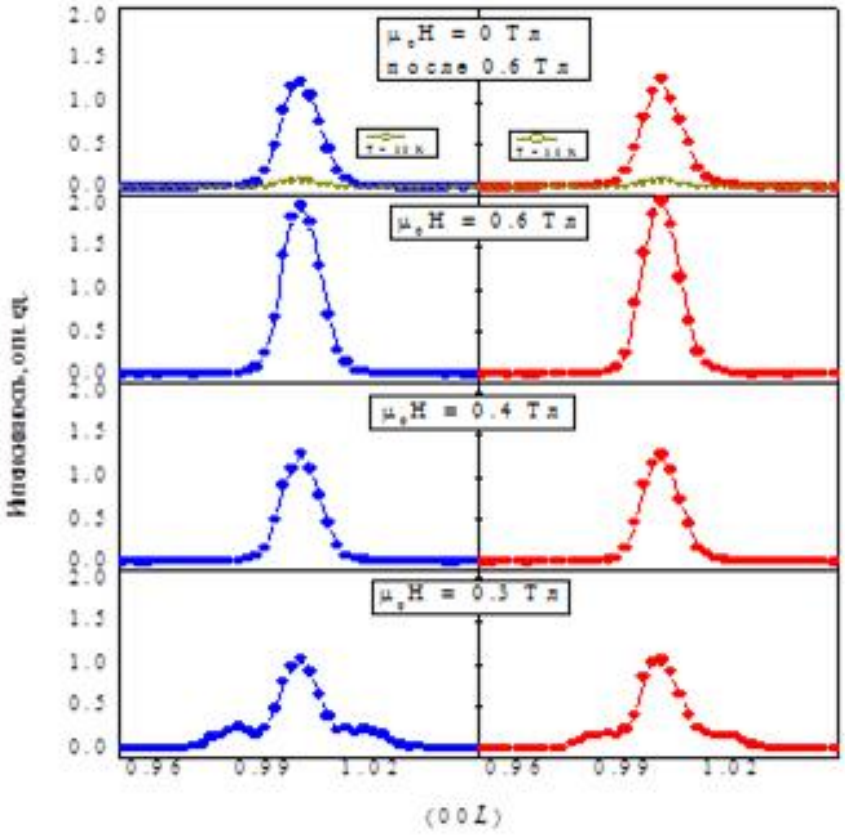


Рисунок 6.3 - Нейтронные сканы в окрестности узла (001), полученные при 2 К (слева) и 11 К (справа) в магнитных полях от 3 до 6 кЭ, а также в нулевом поле после поля 6кЭ.

В отсутствие внешнего поля сканы, полученные при 2 и 11 К, различаются интенсивностями брэгговского рефлекса (001). Увеличение поля сопровождается ростом интенсивности рефлекса (001) так, что при $\mu_0 H$= 1 кЭ сканы, измеренные при 2 и 11 К становятся практически одинаковыми. Принимая во внимание, что сканы при 2 К и 7 К одинаковы, можно сделать вывод, что воздействие магнитного поля $\mu_0 H$= 1 кЭ (приложенное в направлении оси легкого намагничивания) при 11 К приводит к такому же конечному состоянию кристалла как его охлаждение до 7 К. С ростом внешнего поля до $\mu_0 H$= 2 кЭ наблюдается заметный рост интенсивности рефлекса (001) и уменьшение сателлитов $(001)^-$ и $(001)^+$. Сканы, полученные в поле $\mu_0 H$= 4 кЭ, не содержат сателлитов (рисунок 6.3), присутствует только брэгговский рефлекс (001), интенсивность которого указывает на ферромагнитное упорядочение в образце. Следовательно, внешнее поле индуцирует магнитный фазовый переход из несоизмеримой структуры в “lock-in” и далее в соизмеримую ферромагнитную фазу; критическое поле перехода равно H_{cr} = 4 кЭ. При этом, как видно из рисунка, когда поле возрастает до 6 кЭ, то интенсивность рефлекса увеличивается еще в 1.6 раза, что не вяжется с фактом исчезновения сателлитов и, по-видимому, может быть объяснено существованием сильных флуктуаций намагниченности в кристалле при $\mu_0 H$= 4 кЭ. При выключении внешнего поля индуцированное ферромагнитное состояние сохраняется (см. рисунок 6.3), хотя интенсивность рефлекса (001) понижается. Из сравнения интенсивностей этого рефлекса при 2, 11 и 30 К видно, что основной вклад в рефлекс обусловлен магнитным рассеянием.

Анализ нейтронограммы дает величину магнитного момента иона тербия равную 7.3(3) $\mu_Б$ в поле 6 кЭ, что хорошо согласуется с данными магнитных измерений.

Применение метода упругого когерентного рассеяния поляризованных нейтронов позволило получить однозначную информацию о поведении намагниченности при переходе из несоизмеримой структуры в “lock-in” структуру (рисунок 6.4).

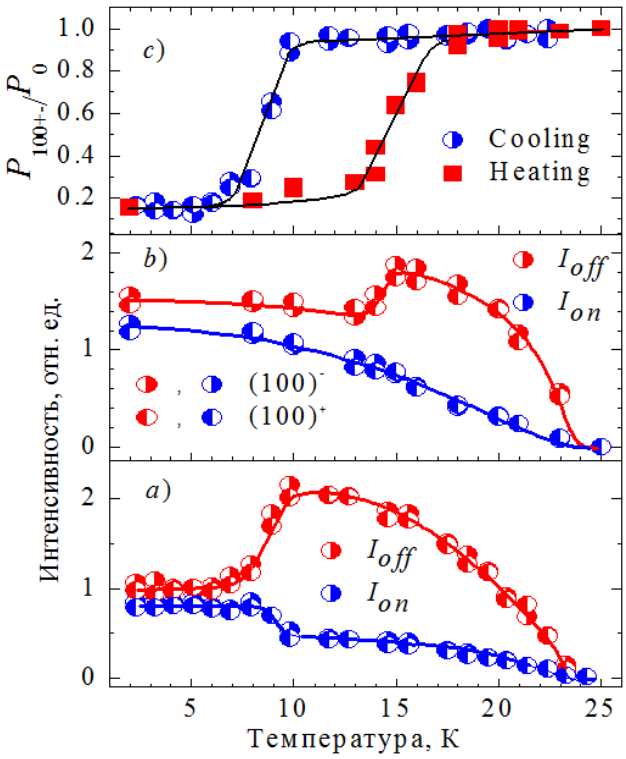


Рисунок 6.4 - Температурные зависимости *a*) и *b*) - интенсивности сателлитов $(100)^+$, $(100)^-$ и (*c*) поляризации нейтронов при (синий) охлаждении и (красный) при нагреве монокристалла $TbNi_5$.

Как видно из рисунка 6.4, поляризация нейтронов резко падает при охлаждении образца от 11 К до 7 К и резко растет при его нагревании от 13 К до 18 К в той же области температур, где изменяются интенсивности сателлитов $(100)^+$ и $(100)^-$. Это свидетельствует о том, что ферромагнитная компонента магнитного момента иона тербия резко увеличивается, тогда как модулированная компонента уменьшается при переходе в “lock-in” фазу.

Анализ данных, полученных с помощью поляризованных нейтронов, позволил нам сделать вывод, что в $TbNi_5$ ферромагнитная и модулированная компоненты магнитного момента перпендикулярны между собой и перпендикулярны волновому вектору. Магнитная структура представляет собой суперпозицию поперечной спиновой волны и постоянного по величине ферромагнитного момента.

Чтобы прояснить, как изменяются магнитные свойства $TbNi_5$ при изменении схемы энергетических уровней, мы заместили 5% ионов тербия на ионы эрбия и провели детальное нейтронографическое исследование этого образца. Как пример полученных нами нейтронограмм, на рисунке 6.5 показаны экспериментальная и расчетная нейтронограммы при 9 К. Справа и слева от второго, третьего и девятого рефлексов хорошо проявляются сателлиты, свидетельствующие о модулированной магнитной структуре образца.

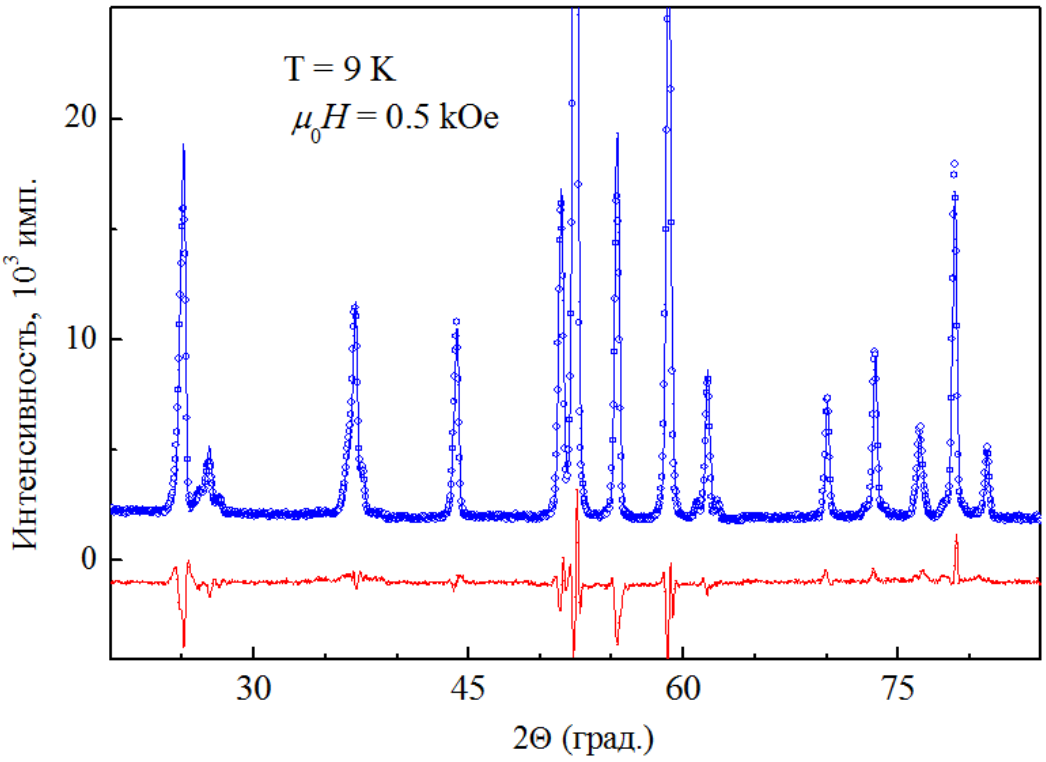


Рисунок 6.5 - Экспериментальная и расчетная нейтронограммы$Tb_{0.95}Er_{0.5}Ni_5$ при 9 К.

Анализ нейтронограмм показывает, что во всей магнитоупорядоченной области, магнитная структура описывается двумя волновыми векторами: $\boldsymbol{k}_1 = 0$ $\boldsymbol{k}_2 = 2\pi/c(0, 0, \delta)$, где $\delta = 0.27$ при 3 К.

Чтобы установить температурные границы переходов из парамагнитной фазы в несоизмеримую фазу и далее в “lock-in” структуру, мы определили температурную зависимость интегральной интенсивности рефлекса (101) и сателлитов $(101)^-$ (рисунок 6.6).

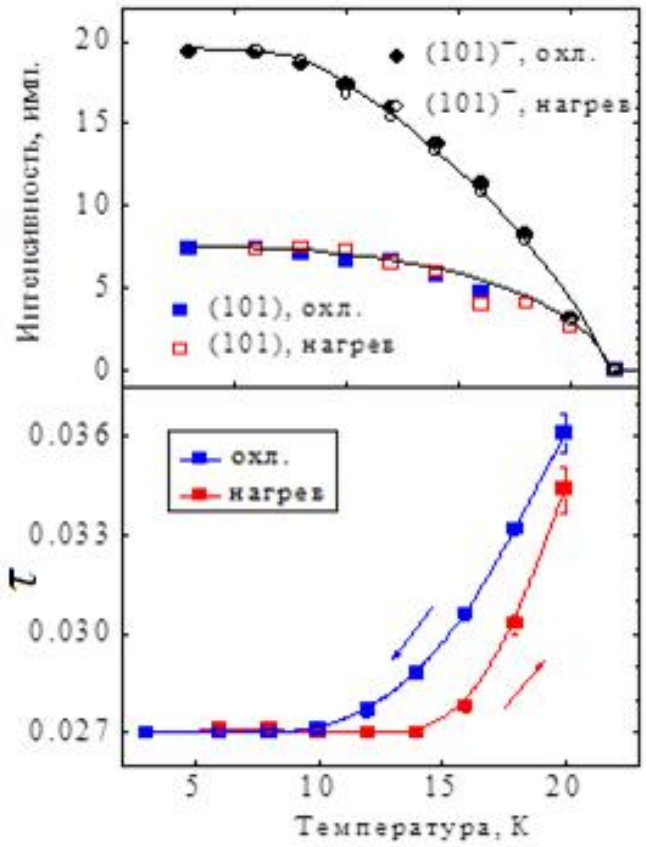


Рисунок 6.6 - Температурные зависимости (верхний рисунок) интенсивности рефлекса (101), сателлита $(101)^-$ и τ волнового вектора.

Из рисунка следует, что дальний магнитный порядок разрушается при T_C = 22 К. Переход из несоизмеримой магнитной структуры в “lock-in” структуру происходит при T_f = 10 К в режиме охлаждения образца и при 14 К в режиме охлаждения. Но, в отличие от случая $TbNi_5$, переход “несоизмеримая - “look-in” структуры в $Tb_{0.95}Er_{0.5}Ni_5$ происходит плавно, без выраженного скачка и, кроме того, отчетливый гистерезис (около 4 К) виден только на температурной зависимости волнового вектора. Зависимости интенсивности брэгговских магнитных рефлексов и сателлитов вокруг них безгистерезисные. По-видимому, 5% Er приводят к довольно сильным изменениям спектра энергетических уровней из-за разного знака параметра Стивенсона, который отражает разные типы магнитной анизотропии ионов тербия и эрбия. Первые обладают анизотропией типа “легкая плоскость”, тогда как вторые – “легкая ось”. Это различие вызывает изменение поведения магнитной структуры при переходе “несоизмеримая - “lock-in”, но не проявляется при переходе в T_C.

Нами были установлены полевые зависимости параметров элементарной ячейки и ее объема в $Tb_{0.95}Er_{0.5}Ni_5$ (рисунок 6.7). Видно, что длины ребер и объем ячейки резко изменяются во внешнем магнитном поле 1.2 кЭ. Подобное явление наблюдаются в ряде соединений редкоземельных ионов с 3d-переходными металлами, например, в интерметаллидах RCo_2 и RCo_3, где считается, что изменение параметров ячейки и ее объема происходит из-за возникновения (или роста) величины магнитного момента 3d-переходного металла. По аналогии мы можем предполагать, что в поле 1.2 кЭ на атомах никеля возникает или, по крайней мере, увеличивается магнитный момент.

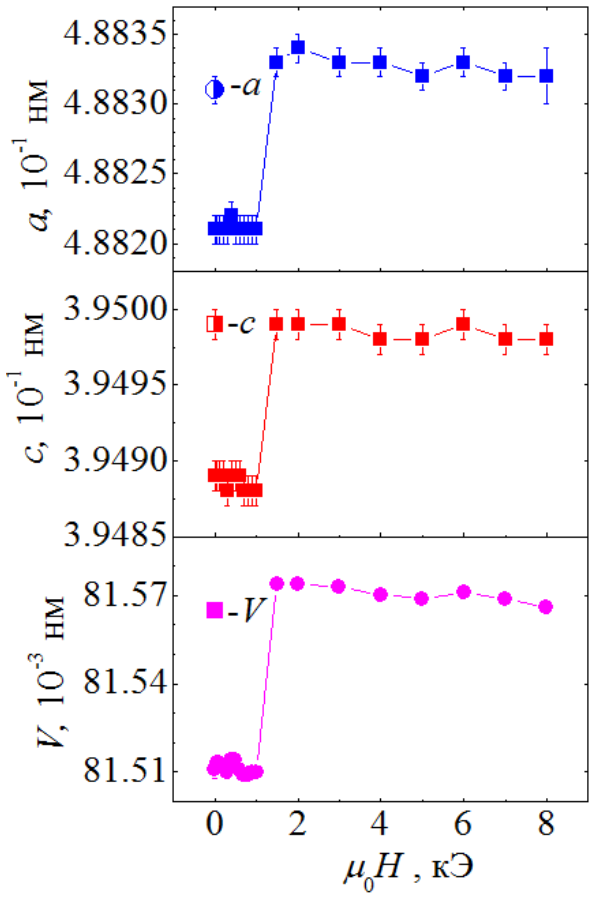


Рисунок 6.7 - Полевые зависимости параметров элементарной ячейки и ее объема в $Tb_{0.95}Er_{0.5}Ni_5$.

Это вполне вероятно, поскольку при 1.2 кЭ имеет резкий рост намагниченности редкоземельной подрешетки (рисунок 6.8).

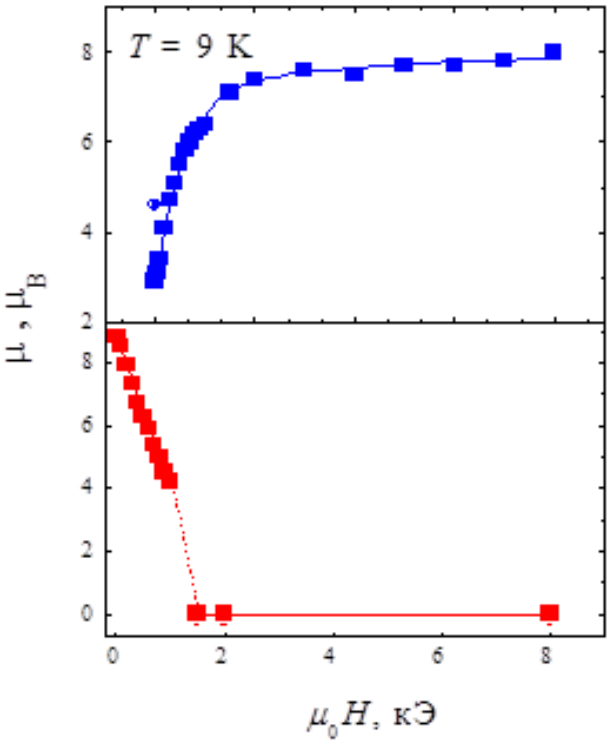


Рисунок 6.8 - Полевые зависимости ферромагнитной и модулированной компонент момента иона тербия в $Tb_{0.95}Er_{0.5}Ni_5$.

Увеличение внешнего поля и обменного поля со стороны редкоземельной подрешетки вызывает расщепление 3d-полосы атомов никеля, что приводит к появлению магнитного момента.

Как видно из рисунков 6.8 и 6.9, увеличение внешнего поля до, примерно, 1.5 кЭ полностью подавляет модулированную структуру индуцируя магнитный фазовый переход типа “несоизмеримая – соизмеримая” структуры. В интервале полей (0 – 1) кЭ магнитная структура является модулированной с волновым вектором $\boldsymbol{k}_2 = 2\pi/c(0, 0, \delta)$ где $\delta = 0.22$ при 1 кЭ. С понижением поля значение δ увеличивается, достигая $\delta = 0.27$, т.е. шаг модулированной структуры несколько сжимается при уменьшении поля.

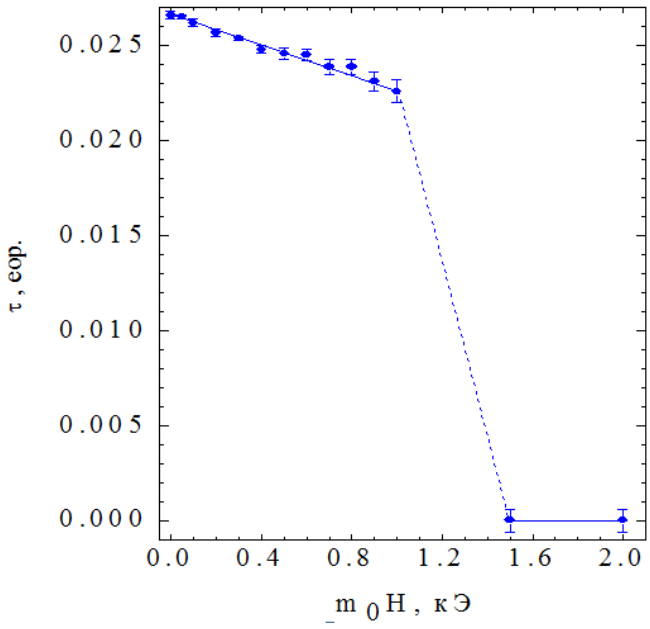


Рисунок 6.10 - Полевая зависимость волнового вектора $\boldsymbol{k}$ в $Tb_{0.95}Er_{0.5}Ni_5$ при 9К.

Таким образом, нейтронографическими методами нами установлены особенности магнитного состояния интерметаллидов $TbNi_5$ и $Tb_{0.95}Er_{0.05}Ni_5$. Как следствие существующих в них конкурирующих магнитных взаимодействий, в этих системах наблюдается большое своеобразие картины магнитных фазовых переходов.

- В интерметаллидах $TbNi_5$ и $Tb_{0.95}Er_{0.05}Ni_5$ имеют место два магнитных фазовых перехода. Один переход, второго рода, происходит в T_C, где разрушается дальний магнитный порядок. Другой переход первого рода происходит при T_f, при которой наблюдается переход типа несоизмеримая – “lock-in” структуры.
- В $TbNi_5$ переход несоизмеримая – “lock-in” структуры сопровождается резким ростом ферромагнитной компоненты и уменьшением модулированной компоненты магнитного момента тербия.
- При 11 К внешнее поле $\mu_0 H$= 1 кЭ приводит к такому же изменению магнитного состояния монокристалла $TbNi_5$, какое вызывает понижение температуры от 11 К до 7 К.
- Внешнее магнитное поле индуцирует фазовый переход из несоизмеримой структуры в “lock-in” и далее в соизмеримую структуру. Критическое поле этого перехода составляет H_{cr}= 4 кЭ в $TbNi_5$ и H_{cr}= 1.2 кЭ в $Tb_{0.95}Er_{0.05}Ni_5$ при 3 К.
- В $Tb_{0.95}Er_{0.05}Ni_5$ переход несоизмеримая – “lock-in” структуры сопровождается скачкообразным изменением параметров элементарной ячейки и объема.

- Поведение интенсивности ферромагнитного рефлекса (001) в $TbNi_5$с ростом внешнего поля от 4 кЭ до 6 кЭ свидетельствует о существовании сильных флуктуаций намагниченности при $\mu_0 H$= 4 кЭ.
- Индуцированное внешним полем при 2 и 11 К ферромагнитное состояние сохраняется и после выключения поля.

В период 2011 – 2016 годов нами также проводились исследования системы соединений $Tb(Ni_{1-x}Mn_x)_2X_2$, где X=Si, Ge, имеющих тетрагональную решетку. Было известно, что в крайних составах $TbNi_2Si_2$ и $TbNi_2Ge_2$ реализуются амплитудно-модулированные магнитные структуры. В других крайних составах $TbMn_2Si_2$ и $TbMn_2Ge_2$ наблюдаются соизмеримые структуры.

В этих соединениях за возникновение амплитудно–модулированной структуры ответственно РККИ взаимодействие, причем его осцилляции связаны с периодичностью вектора Ферми электронов проводимости. Как следует из расчетов, амплитудно-модулированная структура не может быть устойчивой при 0К, т.к. энтропия синусоидального упорядочения спинов оказывается выше, чем энтропия магнитной структуры с равными магнитными моментами.

Мы рассчитывали, что варьируя содержание концентрации 3d-элементов, мы можем влиять на формирование магнитного порядка в допированных составах, изменяя его от амплитудно-модулированного типа к соизмеримой структуре.

На рисунке 6.11 показаны нейтронограммы $Tb(Ni_{1-x}Mn_x)_2Si_2$ при 4.2 К.

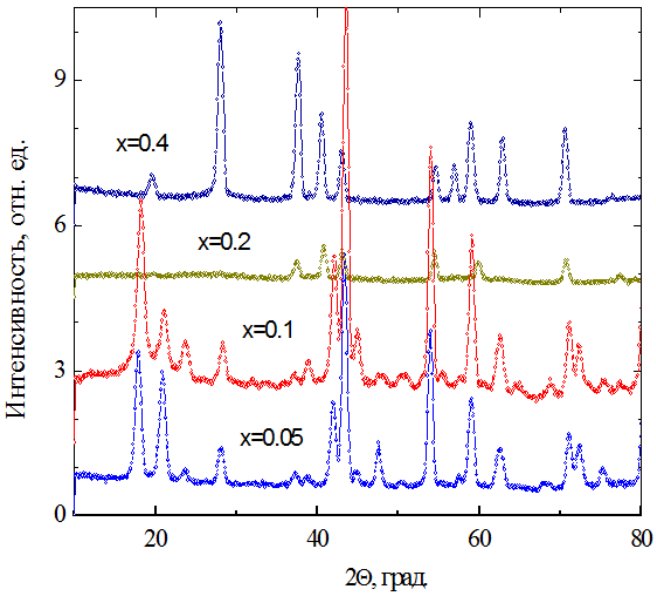


Рисунок 6.11 - Нейтронограммы $Tb(Ni_{1-x}, Mn_x)_2Si_2$ при 4.2К

На нейтронограммах составов с x = 0.05 и 0.1 отчетливо видны сателлиты. Они исчезают при x = 0.2, а при x = 0.4 имеют место интенсивные магнитные рефлексы, соответствующие структуре с $\boldsymbol{k}$ = 0. Модулированная магнитная структура соединений с x = 0.05 и 0.1 описывается волновым вектором $\boldsymbol{k}$ = (0.5+μ, 0.5-μ, 0), где μ = 0.085. Магнитные моменты ионов тербия ориентированы вдоль оси *c* и равны 8.1 μ_B и 6.4 μ_B для ионов в узлах (0, 0, 0) и (0.5, 0.5, 0.5), соответственно. Тем самым подтверждено, что при x = 0.2 в системе

соединений $Tb(Ni_{1-x}Mn_x)_2Si_2$ происходит концентрационный фазовый переход из амплитудно-модулированной структуры в соизмеримую.

Рисунки 6.1 – 6.11 наглядно подтверждают важность нейтронографической информации для понимания фундаментальных основ картины магнитных взаимодействий в сплавах на основе редкоземельных и переходных металлов.

Осуществлен синтез серии бинарных редкоземельных интерметаллидов $Lu_{4.857-x}Gd_xPd_2$, где x = 4, 3, 2.857, 2, 0. Методом рентгенофазового анализа установлено (рисунок 6.12), что предел растворимости Gd в матрице $Lu_{4.857}Pd_2$ находится вблизи критической концентрации $x_c = 2$. Дальнейший рост концентрации Gd приводит к выпадению в образцах посторонних фаз типа R_3Pd_2, R_7Pd_3 и чистой редкой земли. По методу Ритвельда проведено уточнение кристаллической структуры (пр. гр. Fd-3m) для твердого раствора $Lu_{2.857}Gd_2Pd_2$. При температуре $T_f = 25$ K на кривой магнитной восприимчивости для соединения $Lu_{2.857}Gd_2Pd_2$ обнаружена аномалия, связанная с переходом из парамагнитного состояния в магнитное состояние стекольного типа. Выявлены признаки существования ближнего магнитного порядка вплоть до температур в 5-7 раз превышающих T_f. Обнаружен метамагнитный переход в индуцированное полем ферромагнитное состояние при $H_C = 4.5$ кЭ.

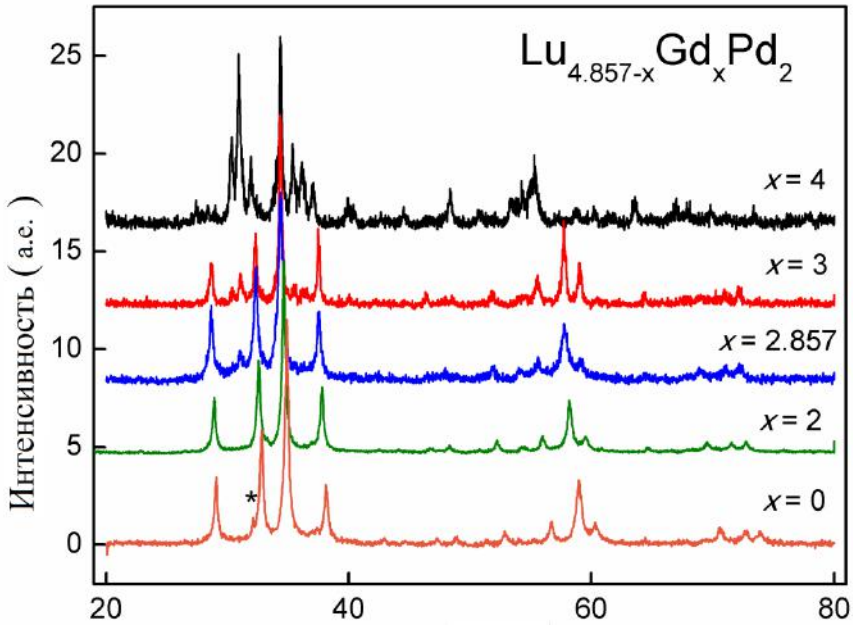


Рисунок 6.12 - Рентгенограммы порошковых образцов редкоземельных интерметаллидов $Lu_{4.857-x}Gd_xPd_2$ (где x = 4, 3, 2.857, 2). Звездочкой обозначен рефлекс от примеси R_3Pd_2

Проведены исследования кристаллической структуры и магнитного порядка в соединении $Cr_{0.33}NbSe_2$. Анализ кристаллической структуры показал, что атомы Cr преимущественно занимают позицию 2b (фактор заселенности 90%) пространственной группы P6322, в то время как заселенность позиции 2c не превышает 10% (рисунок 6.13). Данный факт играет ключевую роль при формировании низкотемпературной магнитной фазы. Преимущественная заселенность позиции 2b, для которой характерно наличие центра инверсии в точке с координатами (0, 0, 0.5), исключает возможность появления антисимметричного обмена Дзялошинского-Мория и, следовательно, делает невозможным реализацию низкотемпературных геликоидальных магнитных структур, характерных для

соединения $Cr_{0.33}NbS_2$ с преимущественным заселением позиции 2c. Анализ нейтронограммы порошкового образца $Cr_{0.33}NbSe_2$ при температуре T= 10K подтвердил данное предположение. Уточнение магнитной структуры по методу Ритвельда показало ферромагнитное упорядочение магнитных моментов атомов Cr в базисной плоскости.

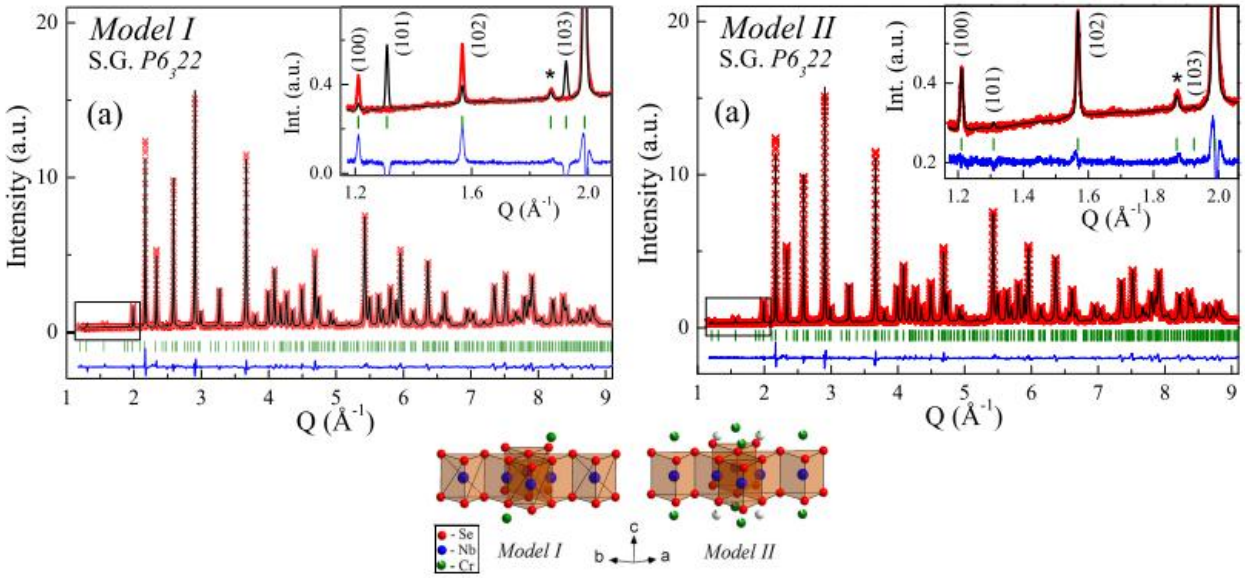


Рисунок 6.13 - Результаты уточнения по методу Ритвельда двух моделей кристаллической структуры. Модель I – пространственная группа P6322 с фиксированной заселенностью атомов Cr в позиции 2c (100%) . Модель II - пространственная группа P6322 с уточненным распределением атомов Cr между позициями 2b и 2c.

Нами изучались также фазовые переходы в недавно открытом соединении Fe_4O_5 с орторомбической структурой типа $CaFe_3O_5$, характеризующейся наличием линейных цепочек ионов Fe. При охлаждении ниже ~150K соединение Fe_4O_5 испытывает необычный переход с зарядовым упорядочением, вовлекающий конкурирующие димерные и тримерные упорядочения внутри цепочки ионов Fe и сопровождающийся значительным ростом электросопротивления. Измерения электросопротивления и константы Холла (рисунки 6.14, 6.15), выполненные на установке Oxford в Нейтронном материаловедческом комплексе ИФМ УрО РАН, в сочетании с нейтронно-дифракционными исследованиями фиксируют формирование коллинеарного антиферромагнитного порядка выше комнатной температуры и спинового кантинга при 85 K, ведущего к появлению спонтанной намагниченности. Возможный механизм этого перехода может быть аналогичен зарядовому упорядочению, наблюдавшемуся в магнетите.

Кривые на рисунке 6.14 демонстрируют изгиб при 150 K (отмеченный стрелкой), указывающий на переход между состояниями с высокой и низкой электропроводностью (т.е. типа «металл-изолятор»). Вставка отображает процедуру определения E_a для обеих фаз. Было установлено, что E_a = 25.3 и 113 мэВ выше и ниже 150 K, соответственно. Кривые электросопротивления показывают значительный положительный магниторезистивный эффект ниже 150 K. Температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ демонстрирует полупроводниковый тип поведения и имеет отчетливый активационный характер, выражающийся в поведении электросопротивления с температурой, описываемом функцией $\rho \approx \exp[E_a/(kT)]$ (рисунок 6.14), где E_a – энергия активации.

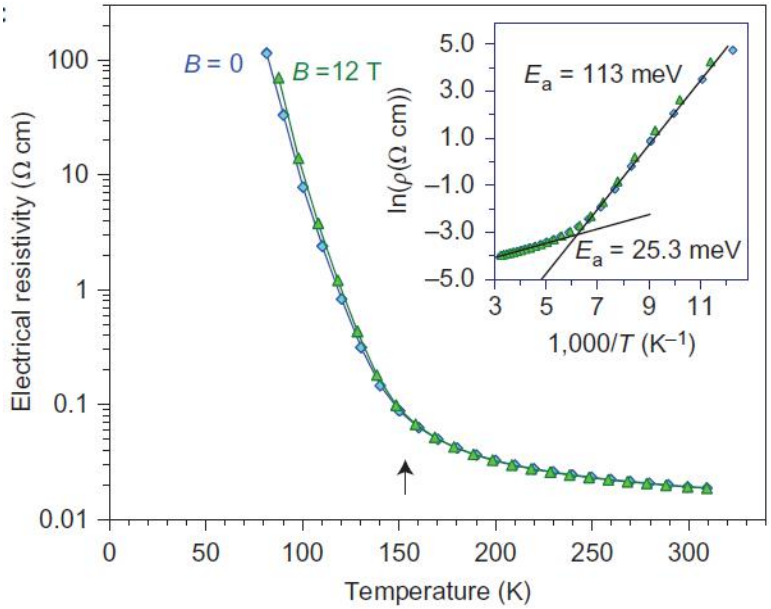


Рисунок 6.14 – Температурная зависимость электросопротивления Fe_4O_5 в магнитных полях 0 и 12 Т.

Резкий рост электросопротивления ниже 150K напоминает переход Вервея в магнетите. При промежуточных условиях Fe_4O_5 характеризуется E_a~25мэВ (рисунок 6.14). Интересно, что данный материал с полуметаллической проводимостью обладает зависимостью электросопротивления активационного типа, как и в магнетите. Подвижность носителей заряда в Fe_3O_4 (как и в α-Fe_2O_3) весьма низкая, так что величина E_a может быть соотнесена именно с активацией мобильности, а не с активацией носителей над щелью.

Измерения эффекта Холла в Fe_4O_5 указывают на очень низкое значение R_H при комнатной температуре, оценочно соответствующее концентрации носителей выше 10^{21} $см^{-3}$. Эффект Холла слегка возрастает с уменьшением температуры, показывая положительные значения, подтверждающие р-тип проводимости. Принимая во внимание некую схожесть между Fe_3O_4 и Fe_4O_5, нельзя исключить полуметаллический тип проводимости и в Fe_4O_5. Низкотемпературная фаза Fe_4O_5 имеет Ea~113 мэВ, что подразумевает энергию щели E_g, равную $2E_a$ = 0.226 эВ (рисунок 6.14), т.е. большую по сравнению с сообщавшейся для магнетита, где $E_g \leq 0.1$ эВ.

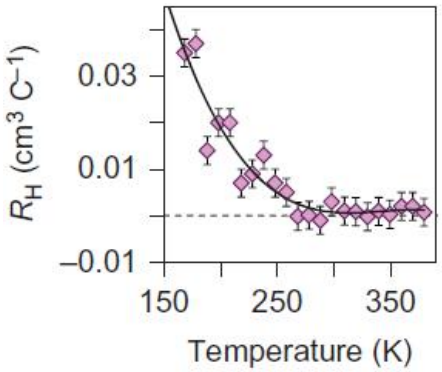


Рисунок 6.15 – Температурная зависимость константы Холла R_H, измеренная в магнитном поле 12Т.

В сумме наши исследования показывают, что при 150 K соединение Fe_4O_5 испытывает фазовый переход, вовлекающий в себя одновременное формирование димеров и тримеров в линейных цепочках октаэдрически координированных ионов Fe. В отличие от перехода

Вервея в магнетите, который имеет трехмерный характер, зарядовое упорядочение в Fe_4O_5 выглядит как квази-одномерный переход. Сосуществование димеров и тримеров в Fe_4O_5 при низких температурах может быть связано с упругими взаимодействиями между цепочками ионов Fe.

Исследования ведутся совместно с Лабораторией ферромагнитных сплавов ИФМ УрО РАН.

7. Разработка физических основ для создания новых функциональных материалов, обладающих уникальными магнитотепловыми, магнитоэлектрическими и термоэлектрическими характеристиками и имеющими высокий потенциал применения в технике нового поколения

Возросший в последнее время интерес к исследованию демонстрирующих гигантский магнитокалорический эффект интерметаллидов, (ГМКЭ), обусловлен возможностью создания на их основе высокоэффективных, экологически безопасных магнитных холодильников нового типа. Сегодня более 15% от общего мирового электропотребления расходуется на создание искусственного холода. Предварительные оценки показывают, что технология магнитного охлаждения может сэкономить более трети этих затрат. Так как максимальный магнитокалорический эффект наблюдается вблизи температуры фазового перехода типа беспорядок-порядок, то естественен интерес к поиску и исследованию соединений, в которых магнитные фазовые переходы происходят в двух температурных интервалах: либо в окрестности комнатной температуры, либо ниже температуры жидкого азота. Кроме того, для практических целей 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 рефрижератора. 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. Также большой МКЭ был обнаружен в соединениях на основе 3d переходных металлов — $La(Fe,Co)_{11.83}Al_{1.17}$ и $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$. Однако значительный магнитокалорический эффект был открыт и у таких соединений, в которых атомы не обладают большим магнитным моментом, например, MnFe(P,As). Наличие противоречий в объяснении величины МКЭ у разных типов соединений оставляют вопрос о природе МКЭ открытым.

Традиционными материалами для магнитокриогенной техники, работающей в области низких температур, являются парамагнитные соли. С одной стороны, для усиления охлаждающей мощности материала выгодно увеличивать плотность и величину магнитных моментов в материале, но с другой стороны это приводит к увеличению энергии обменного взаимодействия, возникновению корреляций ближнего магнитного порядка и переходу в магнитоупорядоченное состояние. Температура фазового перехода в этом случае ограничивает рабочий интервал температур магнитного рефрижератора. В сильно фрустрированных системах магнитные моменты остаются неупорядоченными и магнитная энтропия не вымерзает вплоть до температур много меньших парамагнитной температуры Кюри. Приложение внешнего магнитного поля может индуцировать переход в состояние с дальним магнитным порядком и привести к скачкообразному изменению магнитной энтропии. Так, например, редкоземельный интерметаллид $Tb_xY_{1-x}Al_2$ демонстрирует ГМКЭ вблизи перехода из парамагнитного в спин-стекольное состояние. ГМКЭ с рекордным значением относительной охлаждающей мощности и слабым гистерезисом при перемагничивании был обнаружен в соединении Ho_5Pd_2 вблизи температуры перехода в магнитное состояние типа «кластерного стекла». Таким образом, существенный интерес представляет исследование влияния беспорядка в кристаллической структуре и её топологии на магнитный порядок и магнитотепловые свойства редкоземельных интерметаллидов на основе 4f и 3d(4d) металлов.

Применение нами комплексного подхода, включающего в себя измерение магнитной восприимчивости в постоянных и переменных магнитных полях, теплоемкости, упругого рассеяния нейтронов, измерение изотерм намагниченности в полях до 90 кОе, позволило установить магнитную фазовую диаграмму для ряда редкоземельных интерметаллидов типа R_5Pd_2. (R=Ho, Tb, Er, Gd). Впервые было показано, что во всех соединениях группы R_5Pd_2 при понижении температуры реализуется сложное неэргодичное магнитное состояние типа «кластерное стекло». Был высказано предположение о том, что отсутствие дальнего магнитного порядка и сохранение стекольного магнитного состояния вплоть до температуры T = 1.5 К связано с фрустрированной магнитной подсистемой вследствие беспорядка в упорядочении атомов по редкоземельной подрешетке. В экспериментах по упругому рассеянию нейтронов было установлено, что магнитные кластеры представляют собой области ближнего антиферромагнитного порядка с несоизмеримой магнитной структурой. Нам удалось доказать, что в соединениях Tb_5Pd_2 и Ho_5Pd_2 антиферромагнитные кластеры сохраняются в широком интервале температур в 5-6 раз превышающих температуру замерзания T_f (рисунок 7.1).

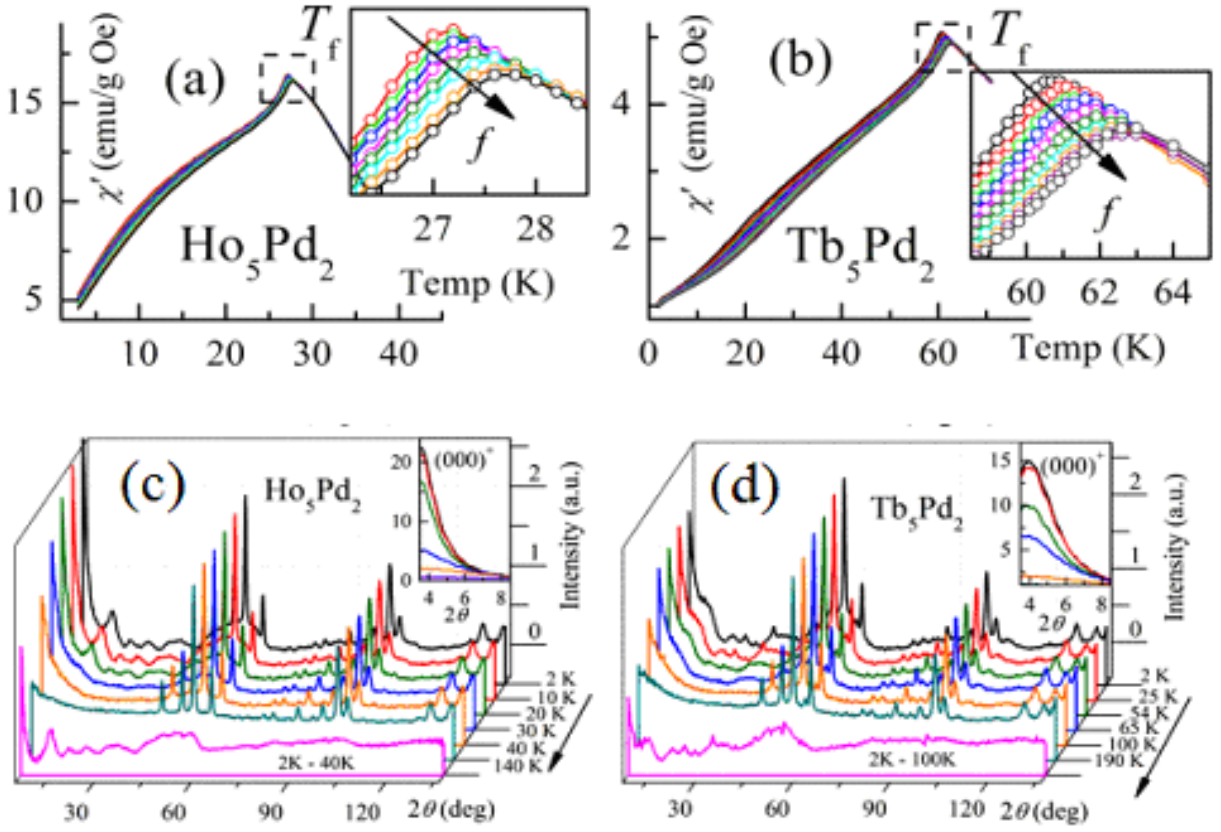


Рисунок 7.1 - (a,b): Температурные зависимости реальной компоненты АС-восприимчивости, измеренные при различных частотах осциллирующего поля для Tb_5Pd_2 и Ho_5Pd_2.
(c,d): Нейтронограммы порошковых образцов Tb_5Pd_2 и Ho_5Pd_2измеренные в широком интервале температур 2 - 190 К.

Таким образом, приложение внешнего магнитного поля приводит к подавлению ближнего антиферромагнитного порядка и гигантскому магнитокалорическому эффекту с рекордным значением относительной охлаждающей мощности в широком интервале температур ниже температуры жидкого азота. В соединении Er_5Pd_2 впервые был обнаружен гигантский магнитокалорический эффект в области низких температур с минимальными

потерями на гистерезис при перемагничивании (H_C=500 Ое при T = 3.5K; H_C = 0 Ое при T = 5K).

Нами также выполнены исследования соединений с ГМКЭ системы La-Fe-Si, где реализуется другой механизм эффекта. С этой целью был проведен расчет изотермического изменения энтропии и адиабатического изменения температуры при включении и выключении магнитного поля для ферромагнетиков $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$, выполненный с использованием предложенной нами обменно-стрикционной модели ферромагнетика. Оказалось, что результаты вычислений качественно неплохо согласуются с экспериментом, но превышают экспериментальные значения на несколько десятков процентов. Анализ такого несоответствия указал на две гипотетические причины. Первая – возможное возрастание энтропии решетки при магнитном фазовом переходе, компенсирующее уменьшение магнитной энтропии при включении внешнего магнитного поля. Вторая – методическая неправомерность использования соотношения Максвелла при экспериментальном определении изотермического изменения магнитной энтропии. Строго говоря, формулу Максвелла можно применять при магнитных фазовых переходах (МФП) второго рода, но она несправедлива при МФП первого рода, который имеет место в соединениях $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ с ГМКЭ. Было установлено, что расхождение результатов нашего расчета и экспериментальных данных вызвано, скорее всего, именно неправомерностью применения соотношения Максвелла при экспериментальном определении изотермического изменения энтропии (рисунок 7.2).

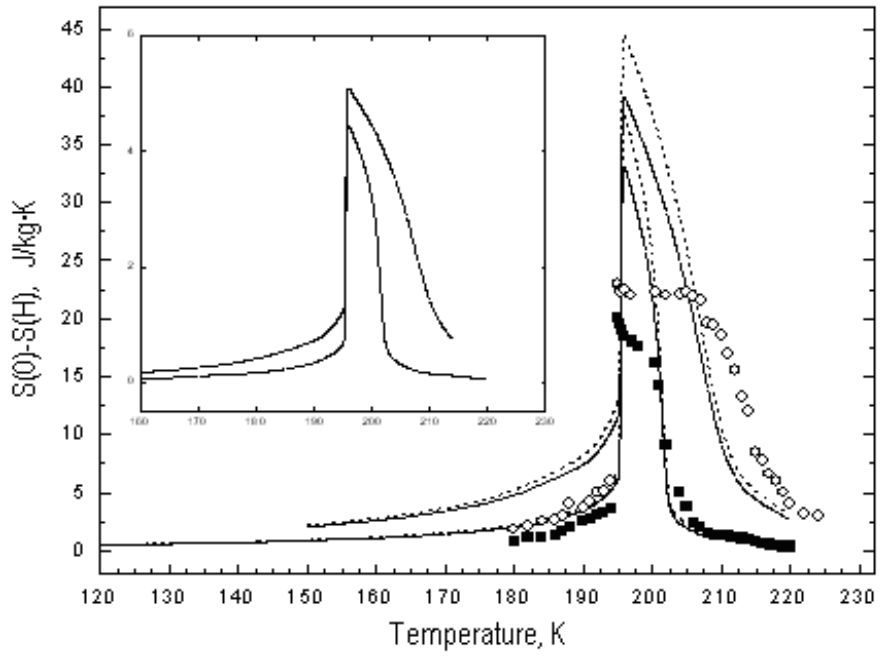


Рисунок 7.2 -Температурная зависимость изотермического изменения энтропии ферромагнетика $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$: Верхние линии вычислены для магнитного поля 50 кОе и нижние линии для магнитного поля 220 кОе. Сплошные линии расчет полной энтропии ферромагнетика, штриховые кривые - расчет магнитной части энтропии. Символы – экспериментальные данные (круги для H=50 кОе), кубики для H=20 кОе). На вставке показаны расчетные изменения температуры Дебая - $\Delta\theta = \theta(0, T) - \theta(H, T)$.

Также на основе модельного расчета показано, что эффект гидрирования ферромагнитных соединений $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_y$ удовлетворительно количественно описывается введением отрицательного давления. Расчеты проведены для соединений при y = 0; 0.5; 1; 1.5. Получено, что им соответствуют значения давления P = 0; - 0.95 ГПа ; -1.85 ГПа; -2.8 ГПа. Результаты расчета температуры Кюри, намагниченности, характеристик магнитокалорического эффекта и других величин удовлетворительно согласуются с экспериментом (рисунок 7.3).

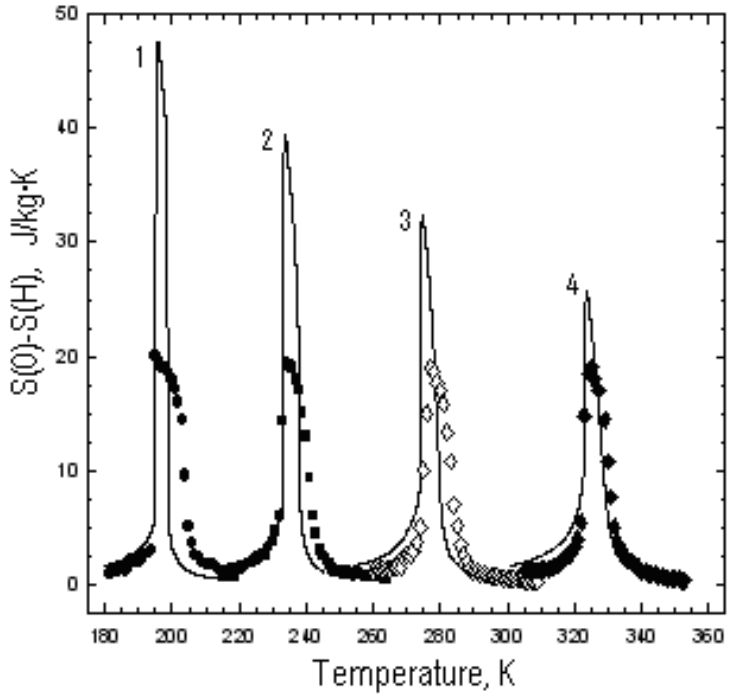


Рисунок 7.3 - Температурная зависимость изменения магнитной энтропии в магнитном поле (0 – 2) Т для соединений $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_y$.

Сплошные линии расчет по нашим формулам. Символы – литературные экспериментальные данные. Кривые 1, 2, 3, 4 соответствуют значениям y = 0; 0,5; 1; 1,5.

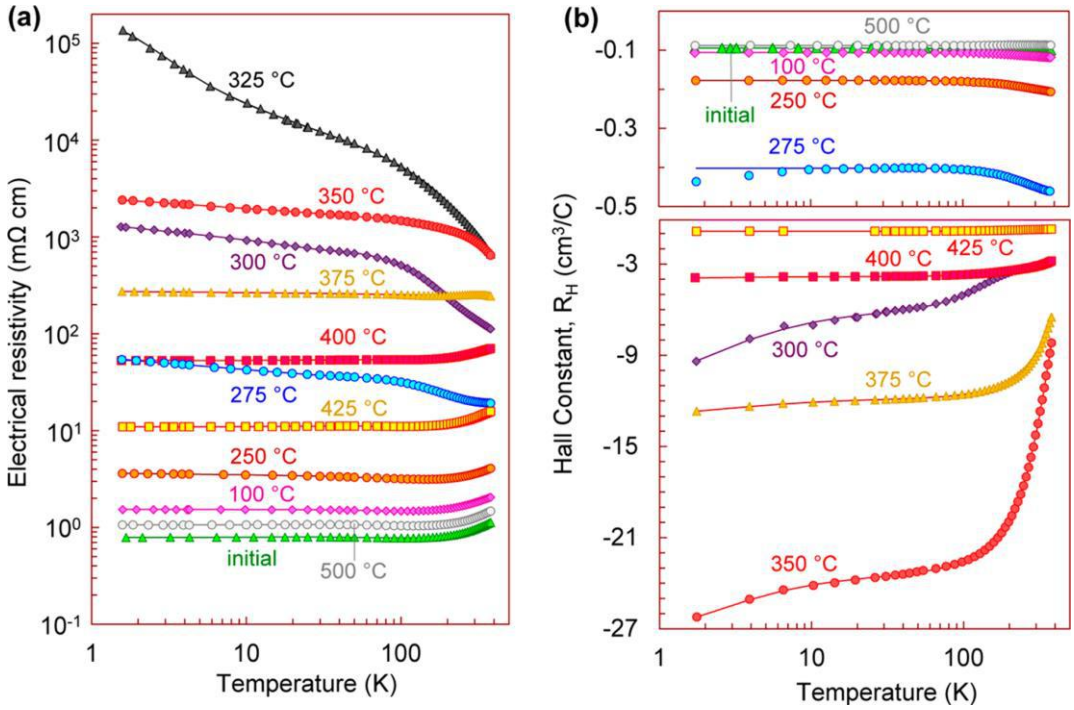
Таким образом, моделирование магнитных свойств гидридов с помощью предложенной модели дает удовлетворительные количественные результаты и может быть использовано для расчета магнитокалорических свойств соединений $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ в большом интервале давлений, температур и величин магнитных полей. Влияние водорода в решетке этих соединений сводится в основном к увеличению их удельного объёма и не оказывает влияния на электронную структуру.

Кроме того, были выполнены измерения температурной зависимости постоянной решетки ферромагнетика $La(Fe_{0.86}Si_{0.14})_{13}$ при давлении 0 и 11 Kbar и проведен их анализ с помощью уравнений состояния для магнитной и упругой подсистем ферромагнетика. Выяснилось, что при отсутствии давления на температурной зависимости параметра решетки наблюдается резкое уменьшение в интервале от 160 до 210 К, в то время как под давлением 11 Кбар уменьшение происходит в интервале от 110 К до 180 К. Это свидетельствует об изменении T_C под давлением от 210 К до ~170 К.

Полученные результаты представляются полезными для выбора интервала температур и давлений, в котором может работать данный образец в качестве материала для систем магнитного охлаждения.

Силицид магния Mg_2Si является узкощелевым полупроводником с весьма интересными физическими свойствами. В частности, недавно было установлено, что Mg_2Si обладает значительным потенциалом для применения в качестве термоэлектрических элементов в области повышенных температур T> 500 K. Допирование алюминием, занимающим преимущественно позиции магния, может использоваться в качестве эффективного метода создания термоэлектрических элементов n-типа с высоким выходом при повышенных температурах. Мы систематически исследовали электросопротивление, эффект Холла и магнитосопротивление допированных алюминием образцов Mg_2Si, облученных флюенсом быстрых нейтронов, а также после их изохронных отжигов при температурах до 500 °C.

Было обнаружено, что облучение быстрыми нейтронами лишь слегка модифицирует их электронные свойства. В то же время выяснилось, что серия высокотемпературных пострадиационных отжигов оказывает на эти свойства существенное влияние. Так, после отжига при температуре 275−325 °C в Mg_2Si:Al наблюдаются значительные скачки (на несколько порядков величины) как электросопротивления, так и константы Холла (рисунок 7.4). Наблюдаемый электронный переход соответствует значительному изменению концентрации носителей. Предположительно этот эффект связан с температурно-инициируемой химической связью радиационных дефектов в кристалле, в которую вовлекаются и свободные носители в образце, модель которой представлена на рисунке 7.5.



Возле кривых указаны температуры отжигов.

Рисунок 7.4 – Электрические и гальваномагнитные свойства Mg_2Si:Al, измеренные на исходных образцах, после облучения быстрыми нейтронами и последующих пострадиационных отжигов при различных температурах от 100 to500 °C.

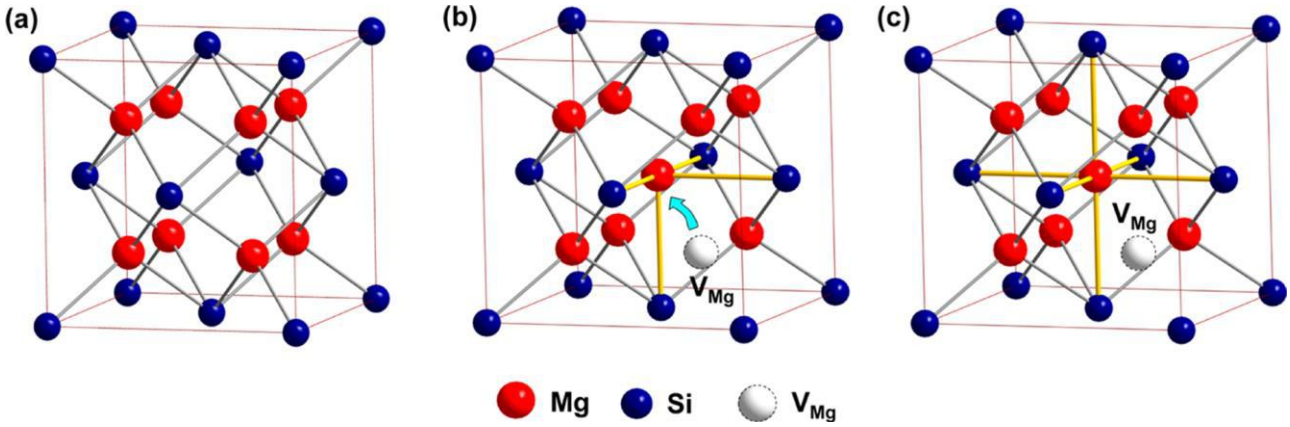


Рисунок 7.5 – Кристаллическая структура Mg_2Si при различных условиях.

(a) Элементарная ячейка исходной кубической структуры типа CaF_2.

(b) Модель элементарной ячейки с одним ионом Mg, выбитым из регулярной позиции в центральную межузельную позицию. Это наиболее вероятный дефект, возникающий в результате нейтронного облучения;

(c) Модель элементарной ячейки с полностью связанным ионом Mg, сидящим в центральной межузельной позиции. Предположительно отжиги при высоких температурах ведут к формированию таких связей.

Выполненные манипуляции могут рассматриваться как новый подход к изменению электронных свойств и достижению электронных переходов в материалах с высокой концентрацией дефектов.

Работы ведутся совместно с Лабораторией микромагнетизма ИФМ УрО РАН.

8. Методические разработки нейтронных методов исследования и анализа экспериментальных данных

Одним из важнейших вопросов нейтронных исследований является вопрос анализа экспериментальных данных и проведения соответствующих методических разработок.

Описание аппаратурных эффектов в порошковых нейтронных дифрактометрах - задача, решение которой важно как для анализа экспериментальных результатов и учета аппаратурных вкладов, так и для оптимизации существующих и разработки новых конструкций нейтронных дифрактометров. Для исследования разрешения нейтронных дифрактометров в настоящее время достаточно широко применяются симуляционные расчеты, основанные на использовании метода Монте-Карло. Но использование для этих целей аналитических методов в отличие от численного моделирования приборов позволяет понимать качественную сторону наблюдаемых эффектов, осознанно их учитывать и вести поиск улучшения разрешения и оптимизации дифрактометра. Кроме того, зачастую удается выявить некоторые ограничения предположений, используемых при численных расчетах.

Следует отметить, что аналитическое описание этих приборов является весьма громоздким. Эта задача решается в различных приближениях. В простейших из них прибор описывается лишь в терминах угловых переменных. При этом полностью пренебрегают пространственными эффектами, т.е. изменением характеристик нейтронного пучка по поперечному сечению при его прохождении по нейтронному тракту, что несправедливо при больших пролетных расстояниях, типичных для нейтронных приборов, и уж тем более при использовании фокусирующих систем.

Нами был развит математически корректный подход к решению этой задачи. Отметим, что полученные при этом общие формулы являются достаточно сложными. Радикального их упрощения удается достигнуть при использовании гауссова приближения, что выглядит вполне обоснованным по причине близости формы экспериментальных упругих пиков к гауссовой, а также вследствие многократного преобразования характеристик нейтронного потока при прохождении через коллиматоры и блок монохроматора, что ведет к нормализации соответствующих распределений. В рамках этого приближения возникает возможность получения хорошо анализируемых и интерпретируемых аналитических выражений для параметров нейтронного пучка, формы линии и интенсивности брэгговских пиков в случае приборов самых разных конструкций. При этом формулы, связывающие коэффициенты гауссовых моделей и параметры узлов прибора могут сильно отличаться для разных типов конструкций (включающих одинарный или двойной монохроматор, наличие горизонтальной и вертикальной фокусировок, диафрагм, коллиматоров, ненулевых углов Фанкухена и пр). Несмотря на громоздкость получающихся выражений, для них удалось найти весьма прозрачную геометрическую интерпретацию, весьма способствующую лучшему пониманию возникающих эффектов.

На рисунке 8.1 приведено условное изображение блока монохроматора нейтронного дифрактометра. Поскольку оно потребуется нам лишь для введения исходных обозначений, для простоты выбран случай, когда прибор оснащен одинарным монохроматором. Точки $O;O'$ - центры кристалла-монохроматора и образца, соответственно. Векторы $\mathbf{k}_R;\mathbf{k}_I$ - являются центральными волновыми векторами распределений нейтронных потоков, падающих на монохроматор и образец. При этом в силу упругого характера рассеяния и соответствующей настройки прибора подразумевается, что выполняется:

$|\mathbf{k}_R| = k_I = 2\pi/\lambda_I$. Обозначим: $\mathbf{OO}' = \mathbf{r}_I$. При этом $\mathbf{k}_I \uparrow\uparrow \mathbf{r}_I$;

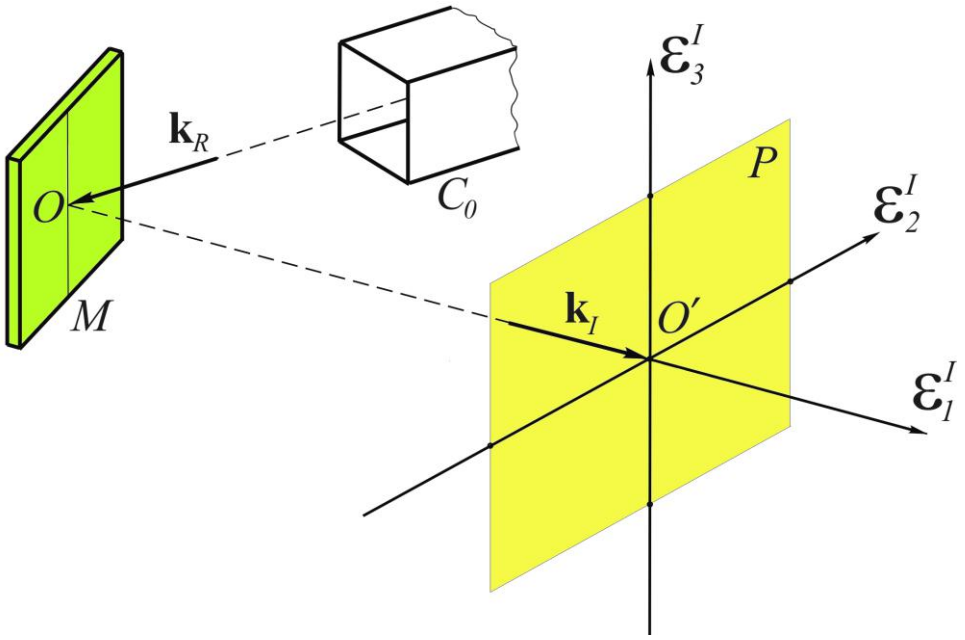


Рисунок 8.1 - Ориентация системы координат с ортами $\boldsymbol{\varepsilon}_1^I, \boldsymbol{\varepsilon}_2^I, \boldsymbol{\varepsilon}_3^I$, используемой для описания блока монохроматора. C_0 – внутриканальный ограничитель или коллиматор; M – монохроматор. $\mathbf{k}_R$, $\mathbf{k}_I$ – центральные волновые векторы распределений плотностей падающего на монохроматор и отраженного от него нейтронного пучка. O, O' - центры монохроматора и образца соответственно. P – плоскость $x_2' O' x_3'$.

Положение точек внутри монохроматора будем задавать вектором $\mathbf{r}$, точек внутри образца - вектором $\mathbf{r}'$. Относительно точки O имеем $\mathbf{r} \equiv \mathbf{x}$; $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_I + \mathbf{x}'$. Относительно точки O' выполняется $\mathbf{r}' = \mathbf{x}'$. Отклонения от центральных значений волновых векторов нейтронов, падающих на монохроматор и образец, обозначаем как $\mathbf{q}; \mathbf{q}'$, соответственно, а полные значения волновых векторов этих нейтронов тогда равны:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_R + \mathbf{q}; \quad \mathbf{k}' = \mathbf{k}_I + \mathbf{q}'; \tag{8.1}$$

Блок монохроматора, включающий в себя внутриканальный ограничитель или коллиматор C_0 и один-два кристалла-монохроматора с возможным коллиматором между ними, выполняет монохроматизацию и коллимацию нейтронного потока. В параксиальном приближении выражение для плотности распределения подготовленного этим блоком нейтронного потока в пространстве волновых векторов $\mathbf{k}'$ в точках поперечного сечения потока $\mathbf{r}'$, находящегося на расстоянии r_I от точки O представляется в виде:

$$j_S(\mathbf{k}';\mathbf{r}') = j_S(\mathbf{k}_I + \mathbf{q}';\mathbf{r}_I + \mathbf{x}') = j_0(\mathbf{k}_R) \cdot B_M(\mathbf{k}';\mathbf{r}') \tag{8.2}$$

где $j_S(\mathbf{k}';\mathbf{r}')d^3k'$ - плотность нейтронного потока на образце, понимаемая как число нейтронов в точке образца $\mathbf{r}'$ на единицу поперечного сечения потока в интервале d^3k' в секунду. Она определяется через плотность потока нейтронов на входе в блок монохроматора $j_0(\mathbf{k})d^3k$ и фильтрационную функцию блока монохроматора $B_M(\mathbf{k}';\mathbf{r}')$. При этом в силу того, что пройти блок монохроматора могут только нейтроны с $\mathbf{k} \approx \mathbf{k}_R$, а функция $j_0(\mathbf{k})$ является медленно меняющейся на фоне соответствующих функций пропускания коллиматора и кристалла-монохроматора, в (8.8.2) положено $j_0(\mathbf{k}) = j_0(\mathbf{k}_R)$.

В гауссовом приближении при использовании системы координат, связанной с векторами $\mathbf{k}_R, \mathbf{k}_I$ как показано на рисунке 8.1, для монохроматизирующих систем различных конструкций получается универсальное выражение:

$$B_M(\mathbf{k}';\mathbf{r}') = B_{M0}(\mathbf{k}_I)\cdot\exp\left(-\frac{1}{2}\left[a_{11}q_1'^2 + a_{22}q_2'^2 + 2a_{12}q_1'q_2' + 2b_1x_2'q_1' + 2b_2x_2'q_2' + d_2x_2'^2\right]\right)\times$$
$$\times\exp\left(-\frac{1}{2}\left[a_{33}q_3'^2 + 2b_3x_3'q_3' + d_3x_3'^2\right]\right) \tag{8.3}$$

Данная формула годится для широкого класса систем и имеет весьма общий характер, являясь просто гауссовым приближением для описания характеристик падающего на образец нейтронного потока в параксиальном приближении, т.е. когда размеры образца много меньше расстояния монохроматор-образец, а направления волновых векторов достигающих образца нейтронов слабо отклоняются от оси пучка. В силу геометрии рассеяния (векторы $\mathbf{k}_R, \mathbf{k}_I$ считаются лежащими в горизонтальной плоскости) и принятых приближений эта функция распадается на независимые горизонтальную и вертикальную части. Пиковый множитель $B_{M0}(\mathbf{k}_I)$ от расстояния r_I не зависит.

Выражение (8.3) легко приводится к эквивалентному виду:

$$B_M(\mathbf{k}';\mathbf{r}') = B_{M0}(\mathbf{k}_I)\cdot\exp\left(-\frac{1}{2}\left[\sum_{i,k=1}^{2} a_{ik}(q_i' - q_{Ci}')(q_k' - q_{Ck}') + g_2x_2'^2\right]\right)\times$$
$$\times\exp\left(-\frac{1}{2}\left[a_{33}(q_3' - q_{C3}')^2 + g_3x_3'^2\right]\right) \tag{8.4}$$

где:

$$q_{C1}' = -\nu_1x_2';\quad q_{C2}' = -\nu_2x_2';\quad q_{C3}' = -\nu_3x_3' \tag{8.5}$$

$$\nu_1 = \frac{a_{22}b_1 - a_{12}b_2}{a_{11}a_{22} - a_{12}^2};\quad \nu_2 = \frac{a_{11}b_2 - a_{12}b_1}{a_{11}a_{22} - a_{12}^2};\quad \nu_3 = \frac{b_3}{a_{33}} \tag{8.6}$$

$$g_2 = d_2 - \frac{a_{11}b_2^2 + a_{22}b_1^2 - 2a_{12}b_1b_2}{a_{11}a_{22} - a_{12}^2};\qquad g_3 = d_3 - \frac{b_3^2}{a_{33}} \tag{8.7}$$

Из (8.4) видно, что в описываемом приближении в точке поперечного сечения нейтронного потока с координатами $(x_2'; x_3')$ центральным вектором распределения нейтронного потока по волновым векторам является $\mathbf{k}_C' = \mathbf{k}_I + \mathbf{q}_C'$, причем компоненты вектора $\mathbf{q}_C'$ пропорциональны величинам отклонения точки от центра сечения.

Из вида формулы (8.4) и общих соображений можно сделать несколько важных заключений. Поверхности уровня функции (8.4) в $\mathbf{k}'$- пространстве представляют собой эллипсоиды. При этом величину области, в которой функция (8.4) отлична от 0, удобно характеризовать эллипсоидом

$$\sum_{i,k=1}^{3} a_{ik}q_i'q_k' = 1 \tag{8.8}$$

Из формул (8.2) - (8.4) легко усмотреть, что вертикальное и горизонтальное распределения интегральной интенсивности падающего на образец потока в точках плоскости, проходящей через центр образца и перпендикулярной падающему потоку, описывается выражением:

$$J^{\Sigma}(x_2';\, x_3') = \int d^3k'\; j_S(k';r') = J_0^{\Sigma} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}\cdot\frac{x_2'^2}{W_H^2}\right)\cdot\exp\left(-\frac{1}{2}\cdot\frac{x_3'^2}{H_V^2}\right) \qquad (8.9)$$

где величины

$$H_V = g_3^{-1/2};\quad W_H = g_2^{-1/2} \qquad (8.10)$$

характеризуют, как это видно из (8.8) вертикальный и горизонтальный размер нейтронного пятна на образце (это дисперсии соответствующих гауссовых функций).

В результате дисперсия гауссовой формы линии пика с центром при значении угла рассеяния $\vartheta_B = 2\Theta_B$, где $|\Theta_B|$ - соответствующий брэгговский угол, может быть описана формулой:

$$\Gamma_{\vartheta}^2 = \Gamma_q^2 + \alpha_D^2, \qquad (8.11)$$

где слагаемое

$$\Gamma_q^2 = \frac{1}{k_I^2}\,\frac{a_{11} + 4a_{22}\tan^2\Theta_B + 4a_{12}\tan\Theta_B}{a_{11}a_{22} - a_{12}^2}; \qquad (8.12)$$

связано с плотностью распределения, описываемой формулой (8.8) падающего на образец потока в $\mathbf{q}'$ - пространстве, а слагаемое

$$\alpha_D^2 = \frac{W_D^2}{r_F^2} + \frac{1}{r_F^2}\,\frac{\sin^2\vartheta_B}{E_{11}} + \gamma_H^2\cdot\left\{\frac{1}{r_F}\,\frac{E_{11}\cos\vartheta_B + E_{12}\sin\vartheta_B}{\sqrt{E_{11}\left(E_{11}E_{22} - E_{12}^2\right)}} + \frac{2\tan\Theta_B\cdot\nu_1 - \nu_2}{k_I}\cdot W_{S\perp}\right\}^2 \qquad (8.13)$$

характеризует эффективную угловую апертуру системы детектор-образец, учитывающую конечность размеров образца и детектора, а также ориентацию последнего.

Здесь r_F - расстояние от образца до детектора, ширина окна которого характеризуется величиной W_D, а высота – параметром H_D. При получении формулы (8.13) подразумевалось, что задающая форму образца функция – ограничитель в гауссовом приближении может быть представлена в виде:

$$g_S(\mathbf{r}') = \exp\left(-\frac{1}{2}\left[E_{11}x_1'^2 + E_{22}x_2'^2 + 2E_{12}x_1'\cdot x_2'\right]\right)\exp\left(-\frac{1}{2}\,\frac{x_3'^2}{H_S^2}\right) \qquad (8.14)$$

где первый сомножитель задает горизонтальное сечение образца, которое считается имеющим эллиптическую форму произвольной ориентации, а второй – его вертикальный размер. Величина половины проекции эллипса $\sum_{i.k=1}^{2} E_{ik}x_i'\cdot x_k' = 1$ (описывающего горизонтальное сечение образца) на ось $\boldsymbol{\varepsilon}_2^I$, т.е. на горизонтальное направление, перпендикулярное падающему на образец потоку, составляет:

$$W_{S\perp} = \sqrt{E_{11}/\left(E_{11}\cdot E_{22} - E_{12}^2\right)}, \qquad (8.15)$$

Фигурирующий в (8.13) коэффициент γ_H связан с соотношениями горизонтальных размеров образца и нейтронного пятна на нем:

$$\gamma_H = 1/\sqrt{1 + W_{S\perp}^2/W_H^2} \qquad (8.16)$$

Интегральная интенсивность пика при этом описывается формулой:

$$I_D^{\Sigma} = \frac{\mathrm{N}\cdot|F_S(\mathbf{b})|^2}{\sin\Theta_B\cdot\sin 2\Theta_B}\cdot\frac{(2\pi)^3\cdot\lambda_I^3}{4\mathrm{v}_S^2}\cdot j_0(k_I)\cdot B_M^0(\mathbf{k}_I)\cdot E_D(k_I)\times$$
$$\times\frac{H_S}{\sqrt{E_{11}\cdot E_{22}-E_{12}^2}}\cdot\frac{1}{\sqrt{a_{33}\cdot(a_{11}\cdot a_{22}-a_{12}^2)}}\cdot\gamma_H\cdot\gamma_V\cdot\frac{W_D\cdot H_D}{r_F^2} \qquad (8.17)$$

где аналогичный (8.16) коэффициент

$$\gamma_V = 1/\sqrt{1+H_S^2/H_V^2} \qquad (8.18)$$

N-фактор повторяемости для соответствующего семейства отражающих плоскостей, F_S - структурный фактор образца; $\mathrm{v_S}$ - объем элементарной ячейки; $E_d(k_I)$ - эффективность детектора.

Первый член в (8.11) описывает вклад в ширину рефлекса от точечного образца, помещенного в начале координат, и играет ключевую роль при описании рассеяния на образце малых размеров (или при использовании специальных, ограничивающих диафрагм, или при фокусировке нейтронного потока на малой области образца). Путем несложных преобразований он приводится к виду:

$$\Gamma_q^2 = \frac{1}{k_I^2}\frac{a_{11}+4a_{22}\mathrm{tg}^2\Theta_B+4a_{12}\mathrm{tg}\Theta_B}{a_{11}a_{22}-a_{12}^2} = \alpha_T^2+\alpha_L^2 \qquad (8.19)$$

где

$$\alpha_T^2 = \frac{q_{T2}'^2}{k_I^2}; \qquad \alpha_L^2 = \frac{1}{k_I^2}\left(-2\mathrm{tg}\Theta_B\cdot q_{L1}'+q_{L2}'\right)^2 \qquad (8.20)$$

связаны с координатами двух характерных точек T и L эллипсоида $\sum_{i,k=1}^{3} a_{ik}q_i'q_k' = 1$,

описывающего распределение падающего на образец потока в $\mathbf{k}'$ - пространстве (рисунок 8.2).

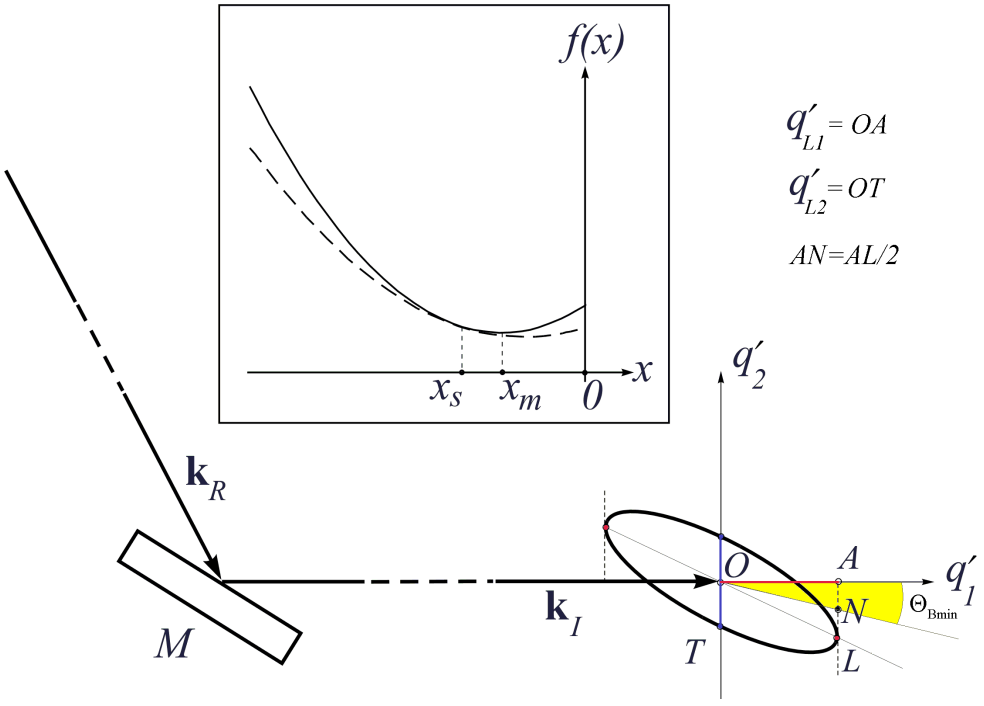


Рисунок 8.2 - Характерные точки функции распределения плотности падающего на образец потока нейтронов: *T*, *L*, *A*, *N*. На врезке – зависимость квадрата ширины линии брэгговских пиков от тангенса брэгговского угла, описываемая формулой (8.8.20). Штриховая линия показывает, как изменится ход этой функции при установке соллеровского коллиматора перед образцом.

$$q'_{T1}=0;\ \ q'_{T2}=-\frac{1}{\sqrt{a_{22}}};\ \ q'_{L1}=\frac{\sqrt{a_{22}}}{\sqrt{a_{11}a_{22}-a_{12}^2}};\qquad q'_{L2}=-\frac{a_{12}}{\sqrt{a_{22}\cdot\left(a_{11}a_{22}-a_{12}^2\right)}}\qquad(8.21)$$

Изотропный, не зависящий от Θ_B, вклад α_T обусловлен, как это видно из рисунка 8.2, наличием угловой расходимости падающего на образец пучка лучей, длина волны которых равна λ_I, т.е. монохроматической расходимостью.

Второй, анизотропный, вклад, связан с немонохроматичностью падающего потока. Именно его наличием обусловлена зависимость ширины линии пиков от угла рассеяния. Из (8.21) нетрудно видеть, что при значении брэгговского угла рассеяния на образце, удовлетворяющего условию:

$$\mathrm{tg}\Theta_{B\min}=-a_{12}/2a_{22}=(\mathrm{tg}\varphi)/2\qquad(8.22),$$

где $\varphi=\angle AOL$,

происходит полная компенсация второго вклада (это явление связано с самофокусировкой рассеянного образцом потока, обусловленной асимметрией распределения (8.8)). При этом значении $\Theta_B=\Theta_{B\min}$ достигается минимальная точка на параболической зависимости $\Gamma_q^2(\mathrm{tg}\Theta_B)=f(x)$, где $x=\mathrm{tg}\Theta_B$, изображенной на врезке к рисунку 8.2. Легко понять, что при этом все нейтроны, волновые векторы которых заканчиваются на линии OL, после отражения от порошкового образца будут иметь волновые векторы, собранные в единый пучок, рассеянный под углом $2\Theta_{B\min}$. (При используемых нами системах координат в сфокусированной позиции знак угла рассеяния ϑ_B и $\Theta_B=\vartheta_B/2$ отрицателен, а в расфокусированной – положителен. $x_m=\mathrm{tg}\Theta_{B\min}$).

Графически построение угла $\Theta_{B\min}$ чрезвычайно просто (рисунок 8.2). Соответствующий луч проходит через точку N, делящую отрезок AL пополам. Легко построить и отвечающий ему угол рассеяния $\vartheta_{B\min}=2\Theta_{B\min}$, который естественно, оказывается несколько больше φ.

Из формул (8.19 – 8.21) легко усмотреть, что рост ширины пиков на дифрактограмме по мере удаления от точки минимума определяется, очевидно, величиной второй производной функции $f(x)$, изображенной на рисунке 8.2:

$$\frac{d^2f(x)}{dx^2}=\frac{8}{k_I^2}\frac{a_{22}}{a_{11}a_{22}-a_{12}^2}=\frac{8}{k_I^2}q_{L1}^2\qquad(8.23)$$

т.е. величиной квадрата проекции эллипсоида, изображенного на рисунке 8.2, на направление вектора $\mathbf{k}_I$.

Член (8.13) также поддается достаточно наглядной геометрической интерпретации. Для упрощения чертежа мы будем полагать образец имеющим эллиптическое горизонтальное сечение с осями, параллельными и перпендикулярными направлению падающего на него потока, задаваемого волновым вектором $\mathbf{k}_I$, с полуосями, соответственно равными ρ_1 и ρ_2 (рисунок 8.3). Тогда формула (8.13) становится несколько менее громоздкой, превращаясь в:

$$\alpha_D^2=\frac{W_D^2}{r_F^2}+\frac{\rho_1^2\sin^2\vartheta_B}{r_F^2}+\gamma_H^2\cdot\left\{\frac{\rho_2\cos\vartheta_B}{r_F}+\frac{2\tan\Theta_B\cdot\nu_1-\nu_2}{k_I}\cdot\rho_2\right\}^2\qquad(8.24)$$

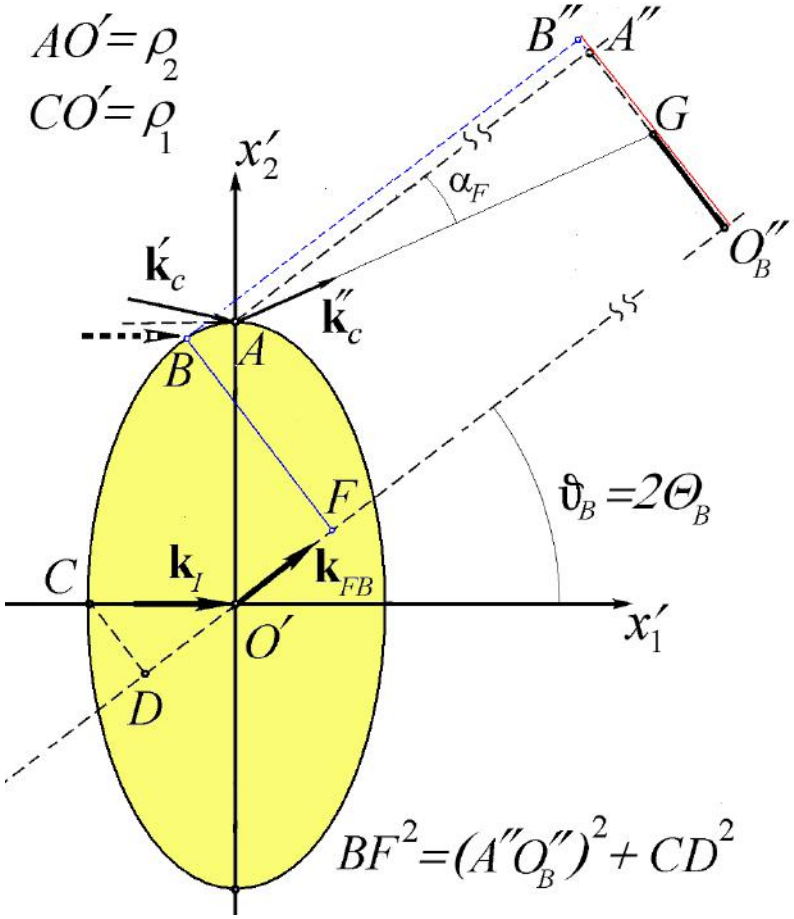


Рисунок 8.3 - Геометрическая интерпретация формулы (8.8.14). Желтым показано поперечное сечение образца; $\mathbf{k}_I$ и $\mathbf{k}_C'$ - центральные волновые векторы распределений падающего нейтронного потока в точках O' и A, соответственно; $\mathbf{k}_{FB}$ и $\mathbf{k}_C''$ - центральные волновые векторы рассеянных нейтронных потоков, исходящие из этих точек.

Характеристики падающего на образец потока при учете пространственных эффектов изменяются по его поперечному сечению, что отражается в формуле (8.13) и (8.24) в виде наличия коэффициентов v_1 и v_2.

В пренебрежении пространственными эффектами:

$$\nu_1 = \nu_2 = 0; \quad \gamma_H = 1 \tag{8.25}$$

В результате:

$$\alpha_D^2 = \frac{W_D^2}{r_F^2} + \frac{BF^2}{r_F^2} = \frac{W_D^2}{r_F^2} + \frac{CD^2}{r_F^2} + \frac{\left(A''O_B''\right)^2}{r_F^2} \tag{8.26}$$

С учетом пространственных эффектов:

$$\alpha_D^2 = \frac{W_D^2}{r_F^2} + \frac{CD^2}{r_F^2} + \gamma_H^2 \cdot \frac{\left\{A''O_B'' - A''G\right\}^2}{r_F^2} \tag{8.27}$$

Нетрудно понять, что для минимизации вклада (8.27), возможной в случае сходящегося потока, необходимо подобрать расстояние r_F таким образом, чтобы длина отрезка

$$GO''_B = A''O''_B - A''G = 0 \qquad (8.28)$$

Приведенные выше рисунки и формулы весьма полезны при рассмотрении проблем оптимизации конкретного эксперимента. Так, очевидно, что для минимизации вклада (8.19) при требуемом значении брэгговского угла необходимо добиваться ориентации эллипса на рисунке 8.2, обеспечивающей нужное значение $\Theta_{B\min}$. Ослабление зависимости ширины линии от брэгговского угла требует минимизации длины отрезка *OA* на рисунке 8.2. Однако при этом стремление уменьшить минимальную ширину пиков $\Gamma^2_{q\min} = \alpha_T^2$, что, как видно из (8.20)-(8.21) требует максимального увеличения параметра a_{22}, немедленно скажется согласно (8.22) и на положении этого минимума. Занимаясь оптимизацией прибора, следует также помнить о своеобразном эффекте "мертвой зоны", возникающем при установке перед образцом соллеровского коллиматора. При такой установке кривая, изображенная на врезке на рисунке 8.2, заменится на другую, показанную там же штриховой линией и имеющую с исходной общую точку с координатой

$$x_s = \mathrm{tg}\Theta_{BS} = -a_{11}/2a_{12} \qquad (8.29)$$

Для пиков из окрестности этой точки использование дополнительного коллиматора ведет только к падению интенсивности сигнала. Легко показать, что x_S всегда расположена слева от x_m. При этом введение соллеровского коллиматора перед образцом сдвигает минимум функции *f(x)* вправо, т.е. уменьшает $\Theta_{B\min}$.

Для примера приведем здесь выражения, полученные в наших работах для коэффициентов B_{M0}, a_{ik}, b_i, d_i в случае одинарного монохроматора с фокусировкой в двух плоскостях:

$$B_{M0} = P_M \cdot \frac{\beta_0}{\sqrt{\beta_0^2 + (2\sin\Theta_M \cdot \eta'_M)^2}} \cdot \frac{\alpha_0}{\sqrt{2\pi}\cdot Z} \qquad (8.30)$$

$$\varepsilon = 1 - r_I / l_0; \qquad \tilde{W}_M = W_M \cdot \sin\Theta_M \qquad `(8.31)$$

$$l_{FH} = r_H \cdot \sin\Theta_M; \qquad l_{FV} = \frac{r_V}{2\sin\Theta_M} \qquad (8.32)$$

$$f_H = 1 - \frac{r_I}{l_{FH}}; \qquad e_V = \frac{1}{l_{FV}} - \frac{1}{l_0}; \qquad f_V = 1 - e_V \cdot r_I \qquad (8.33)$$

$$\xi = \frac{1}{l_{FH}} - \frac{1}{l_0}; \quad \zeta = \frac{1}{l_{FH}} - \frac{1+f_H}{l_0} \qquad (8.34)$$

$$Z^2 = \alpha_0^2 \cdot \eta_M^2 + 4\cos^2\Theta_M \cdot \eta_M^2 \cdot \frac{D_M^2}{l_0^2} + \mathrm{ctg}^2\Theta_M \cdot \alpha_0^2 \cdot \frac{D_M^2}{r_H^2} \qquad (8.35)$$

$$a_{11} = \frac{1}{k_I^2 \cdot Z^2} \cdot \left(\mathrm{tg}^2\Theta_M \cdot \left[\alpha_0^2 + 4\eta_M^2\right] + 4\sin^2\Theta_M \cdot \xi^2 \cdot D_M^2\right) \qquad (8.36)$$

$$a_{22} = \frac{r_I^2}{k_I^2 \cdot \tilde{W}_M^2} + \frac{1}{k_I^2 \cdot Z^2} \cdot \left(f_H^2 \cdot \alpha_0^2 + \varepsilon^2 \cdot \eta_M^2 + \cos^2 \Theta_M \cdot \zeta^2 \cdot D_M^2 \right) \tag{8.37}$$

$$a_{12} = \frac{1}{k_I^2 \cdot Z^2} \cdot \left(\mathrm{tg}\Theta_M \cdot f_H \cdot \alpha_0^2 + 2\,\mathrm{tg}\Theta_M \cdot \varepsilon \cdot \eta_M^2 + \sin 2\Theta_M \cdot \xi \cdot \zeta \cdot D_M^2 \right) \tag{8.38}$$

$$b_1 = \frac{1}{k_I \cdot Z^2} \cdot \left(\frac{\alpha_0^2}{r_H \cdot \cos\Theta_M} + \frac{2\,\mathrm{tg}\Theta_M}{l_0} \cdot \eta_M^2 - \frac{2\cos\Theta_M}{l_0 \cdot r_H} \cdot \xi \cdot D_M^2 \right) \tag{8.39}$$

$$b_2 = -\frac{r_I}{k_I \cdot \tilde{W}_M^2} + \frac{1}{k_I \cdot Z^2} \cdot \left(\frac{\alpha_0^2 \cdot f_H}{l_{FH}} + \frac{\varepsilon \cdot \eta_M^2}{l_0} - \frac{\cos^2 \Theta_M}{l_0 \cdot l_{FH}} \cdot \zeta \cdot D_M^2 \right) \tag{8.40}$$

$$d_2 = \frac{1}{\tilde{W}_M^2} + \frac{1}{Z^2} \cdot \left(\frac{\alpha_0^2}{l_{FH}^2} + \frac{\eta_M^2}{l_0^2} + \frac{D_M^2 \cdot \cos^2 \Theta_M}{l_0^2 \cdot l_{FH}^2} \right) \tag{8.41}$$

$$a_3 = \frac{1}{k_I^2 \cdot \beta_0^2 + b_M^2 \cdot \eta_M'^2} \tag{8.42}$$

$$a_{33} = a_3 \cdot f_V^2 + \frac{r_I^2}{k_I^2 \cdot H_M^2} \tag{8.43}$$

$$b_3 = a_3 \cdot k_I \cdot e_V \cdot f_V - \frac{r_I}{k_I \cdot H_M^2} \tag{8.44}$$

$$d_3 = a_3 \cdot k_I^2 \cdot e_V^2 + \frac{1}{H_M^2} \tag{8.45}$$

В эти формулы входят следующие параметры прибора: α_0, β_0 - горизонтальная и вертикальная коллимации внутриканального коллиматора; η_M, η'_M - горизонтальная и вертикальная мозаичности кристалла монохроматора, горизонтальный и вертикальный размеры, а также толщина которого характеризуются величинами W_M, H_M, D_M; при этом его горизонтальный и вертикальный радиус кривизны равны r_H и r_V, соответственно. P_M - отражательная способность кристалла, $\mathbf{b}_M$ и Θ_M - вектор обратной решетки и угол Брэгга избранного для отражения на монохроматоре семейства плоскостей.

Весьма важную роль в приведенных выше формулах играет имеющий размерность длины параметром l_0, описывающий пространственную сепарацию прошедшего внутриканальный коллиматор нейтронного потока. Смысл его появления пояснен на рисунке 8.4.

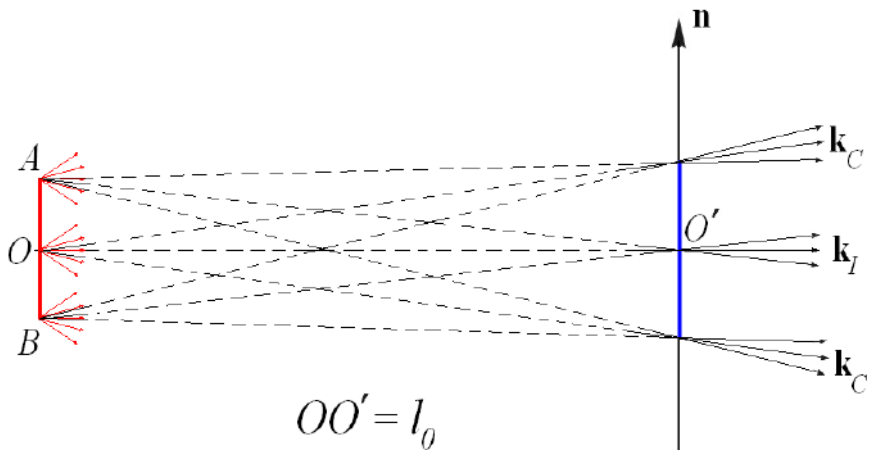


Рисунок 8.4 – Пространственная сепарация нейтронного потока, распространяющегося от изотропно светящего пятна *AB* вдоль пролетной базы длиной l_0 до кристалла-монохроматора.

В процессе распространения нейтронного потока по внутриканальному коллиматору от изотропно светящего пятна в его начале до кристалла-монохроматора нейтронный поток становится несколько неоднородным по поперечному сечению. Чтобы учесть этот эффект в гауссовом приближении в фильтрационную функцию коллиматора $\Phi_0(\mathbf{k},\mathbf{x})$ и вводится параметр l_0.

$$\Phi_0(\mathbf{k},\mathbf{x}) = \Phi_0(\mathbf{q},\mathbf{x}) = \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{\left[(\mathbf{q}-\frac{k_I}{l_0}\mathbf{x})\mathbf{n}\right]^2}{k_I^2\alpha_0^2}\right)\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{\left[q_3-\frac{k_I}{l_0}x_3\right]^2}{k_I^2\beta_0^2}\right) \qquad (8.46)$$

Представляет интерес рассмотреть случай плоского монохроматора, которому в (8.30)-(8.45) соответствует предельный переход для радиусов кривизны кристалла: $r_H \to \infty;\quad r_V \to \infty$.

Тогда из (8.30)-(8.45) нетрудно получить, что:

$$a_{11} = \frac{\mathrm{tg}^2\Theta_M}{k_I^2}\left(\frac{1}{\eta_M^2}+\frac{4}{\alpha_e^2}\right) \qquad (8.47)$$

$$a_{22} = \frac{1}{k_I^2}\left(\frac{1}{\alpha_1^2}+\frac{1}{\eta_M^2}+\frac{\varepsilon^2}{\alpha_e^2}\right) \qquad (8.48)$$

$$a_{12} = \frac{\mathrm{tg}\Theta_M}{k_I^2}\left(\frac{1}{\eta_M^2}+\frac{2\varepsilon}{\alpha_e^2}\right) \qquad (8.49)$$

$$b_1 = \frac{2\,\mathrm{tg}\Theta_M}{k_I\, l_0\,\alpha_e^2} \qquad (8.50)$$

$$b_2 = \frac{1}{k_I}\left(-\frac{1}{r_I\,\alpha_1^2}+\frac{\varepsilon}{l_0\,\alpha_e^2}\right) \qquad (8.51)$$

$$d_2 = \frac{1}{\widetilde{W}_M^2}+\frac{1}{l_0^2\,\alpha_e^2} \qquad (8.52)$$

$$a_{33} = f_\infty^2\, a_3 + \frac{1}{k_I^2\, \beta_1^2} \tag{8.53}$$

$$b_3 = -\frac{k_I\, f_\infty\, a_3}{l_0} - \frac{1}{k_I\, r_I\, \beta_1^2} \tag{8.54}$$

$$d_3 = \frac{1}{H_M^2} + \frac{k_I^2\, a_3}{l_0^2} \tag{8.55}$$

где введены обозначения:

$$\alpha_1 = \tilde{W}_M / r_I; \quad \beta_1 = H_M / r_I \tag{8.56}$$

$$f_\infty = 1 + r_I / l_0 \tag{8.57}$$

$$\alpha_e^2 = \alpha_0^2 + 4\cos^2\Theta_M \frac{D_M^2}{l_0^2} \tag{8.58}$$

Величины α_1 и β_1 - являются естественными коллимациями в промежутке образец-монохроматор. Если учесть, что $\tilde{W}_M$ характеризует размер монохроматора в горизонтальном направлении, перпендикулярном пучку, то эти величины просто задают угловые апертуры кристалла-монохроматора из точки образца.

Формулы (8.47)-(8.58) показывают, что влияние на разрешение пространственной сепарации нейтронного потока в нулевом коллиматоре, характеризуемой длиной пролетной базы l_0, в общем, не сводится к перенормировке аппаратурных параметров.

Такая перенормировка происходит только для величины внутриканальной коллимации α_0, которая заменяется на α_e, причем от r_I эта величина не зависит. Более того, в силу того, что толщина монохроматора много меньше длины пролетной базы, эта поправка незначительна. Однако благодаря наличию в формулах коэффициента ε в силу того, что l_0 и r_I могут оказаться вполне сопоставимыми, функциональная зависимость коэффициентов фильтрационной функции (8.47)-(8.55) от расстояния r_I не исчерпывается очевидной зависимостью апертур (8.56). С использованием (8.47)-(8.55) из (8.11)-(8.12) легко получить:

$$\Gamma_q^2 = \frac{4\left(\eta_M^2\alpha_e^2 + \alpha_1^2\alpha_e^2 + \varepsilon^2\alpha_1^2\eta_M^2\right)}{\alpha_e^2 + (\varepsilon-2)^2\alpha_1^2 + 4\eta_M^2} T^2 + \frac{4\left(\alpha_e^2\alpha_1^2 + 2\varepsilon\alpha_1^2\eta_M^2\right)}{\alpha_e^2 + (\varepsilon-2)^2\alpha_1^2 + 4\eta_M^2} T + \frac{\alpha_e^2\alpha_1^2 + 4\alpha_1^2\eta_M^2}{\alpha_e^2 + (\varepsilon-2)^2\alpha_1^2 + 4\eta_M^2} \tag{8.59}$$

где $T = \mathrm{tg}\Theta_B / \mathrm{tg}\Theta_M$.

Отметим, что если устремить $l_0 \to \infty$, то $\varepsilon \to 1$; $f_\infty \to 1$; $\alpha_e \to \alpha_0$ и формулы (8.59) приобретает канонический вид, хорошо известный для случая плоского монохроматора в пренебрежении пространственными эффектами.

При этом важно, что в (8.59) избавиться от зависимости от ε путем переопределения параметров прибора невозможно. Этот коэффициент искажает сам характер привычной зависимости ширины пиков от аппаратурных параметров. Соответственно, принципиально неверно использовать эту формулу в варианте $\varepsilon = 1$ для определения по соответствующей экспериментальной кривой неких “эффективных” параметров прибора.

Для дифрактометров, оснащенных фокусирующими монохроматорами, в пределе $l_0 \to \infty$ что соответствует устранению первичной сепарации нейтронного потока и может быть достигнуто установкой перед монохроматором соллеровского коллиматора, нами получена аналогичная (8.59) элегантная формула:

$$\Gamma_{\vartheta}^2 = \frac{4\left(\alpha_0^2\eta_e^2 + f_H^2\alpha_0^2\alpha_1^2 + \alpha_1^2\eta_e^2\right)}{\alpha_0^2 + 4\eta_e^2 + \alpha_1^2\left(1-2f_H\right)^2}T^2 + \frac{4\left(f_H\alpha_0^2\alpha_1^2 + 2\alpha_1^2\eta_e^2\right)}{\alpha_0^2 + 4\eta_e^2 + \alpha_1^2\left(1-2f_H\right)^2}T + \frac{\alpha_0^2\alpha_1^2 + 4\alpha_1^2\eta_e^2}{\alpha_0^2 + 4\eta_e^2 + \alpha_1^2\left(1-2f_H\right)^2} \quad (8.60)$$

в которой возникает эффективная мозаичность образца, учитывающая его толщину:

$$\eta_e^2 = \eta_M^2 + \mathrm{ctg}^2\left(\Theta_M\right)\cdot\delta_M^2; \qquad \delta_M = D_M / R_H \quad (8.61)$$

Оптимизация прибора должна ориентироваться на получение наиболее соответствующей целям исследования зависимости $\Gamma_{\vartheta}^2(\mathrm{tg}\Theta_B)$, на что и нацелены приведенные выше формулы и их геометрические интерпретации. Отметим также, что весьма эффективно сочетать их с модельными расчетами разрешения дифрактометров, основанными на использовании метода Монте-Карло.

КРУПНЫЕ ПРОЕКТЫ

Бюджетные исследования последних 6 лет проводились в рамках комплексных тем:

- «Импульс»: «Механизмы структурно-фазовых изменений при радиационных, деформационных и термических воздействиях и их влияние на физико-механические свойства структурированных и наномодифицированных перспективных конструкционных и функциональных материалов».

- «Поток»: «Корреляции между структурными, электронными и решёточными свойствами материалов (конструкционных сплавов, магнетиков, сверхпроводников, полупроводников), в том числе, перспективных для использования в условиях внешнего ядерного облучения, и их изучение методами рассеяния нейтронов и радиационного разупорядочения».

Кроме того в течение 2011-2016 годов на базе НМК ИФМ выполнялось около 30 проектов, из которых наиболее крупными являются:

- Государственный контракт № 16.518.11.7032 «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)». Руководитель – Б.Н.Гощицкий.

- Государственный контракт № 14.518.11.7020 «Исследование радиационно - индуцированной модификации нанокристаллической структуры и выделений нанофаз в перспективных для практического использования конструкционных и функциональных материалах (в исходном и разупорядоченном быстрыми нейтронами состояниях) на УСУ «Исследовательский водо-водяной атомный реактор ИВВ-2М, рег.№ 01- 34 (Нейтронный материаловедческий комплекс Института физики металлов УрО РАН), ИВВ-2М (НМК ИФМ)». Руководитель – Б.Н.Гощицкий.

- Международный проект МНТЦ 3074.2 «Нейтронографическое изучение микро- и макронапряжений в конструкционных стареющих сплавах для атомной энергетики после термического и радиационного воздействий и прогнозирование сопротивления радиационному распуханию». Руководитель – В.И.Бобровский.

- Проект РФФИ № 12-02-12065-офи_м «Нейтронные исследования многокомпонентных функциональных материалов с радиационно-индуцированными дефектами после облучения высокими флюенсами быстрых нейтронов». Руководитель – В.И.Бобровский.

- Договоры с АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара». Исследование характеристик ползучести, структурно-фазового состояния и теплофизических свойств перспективных

конструкционных материалов в зависимости от их исходного состояния. Руководитель Б.Н.Гощицкий.

- Программа фундаментальных исследований Президиума РАН «Квантовые мезоскопические и неупорядоченные структуры». Проект No 12-П-2-1018. Электронные свойства Fe- и Cu-содержащих высокотемпературных сверхпроводников и других сверхпроводящих систем с аномальным типом спаривания в зависимости от степени их структурного и химического беспорядка. Руководитель – Б.Н.Гощицкий.

- Программа фундаментальных исследований Президиума РАН «Квантовые мезоскопические и неупорядоченные структуры». Проект № 12-П-2-1019. Магнитные фазовые переходы в системах с конкурирующими взаимодействиями. Руководитель - Ю.Н. Скрябин.

- Программа ОФН РАН «Физика новых материалов и структур». Проект No 12-Т-2-1006. Структурно-фазовые состояния наноструктурированных композитов и металлических сплавов как результат термических, деформационных и радиационных воздействий. Руководитель - Ю.Н.Скрябин.

- Международный Проект УрО РАН – CRDF RUP1-7079-EK-12. Структурное состояние и магнитные свойства нанокомпозитов, сформированных расщепленным графитом и 3d-переходными металлами. Руководитель – А.Н.Пирогов.

УСЛУГИ

Помимо НИР, выполняемых по госзаданиям или заказам других организаций, реализуемых в рамках контрактов, в Нейтронном Материаловедческом Комплексе УрО РАН выполняются работы по оказанию услуг внешним пользователям в проведении научных исследований.

Стандартно такая услуга заключается в получении и расшифровке нейтронной дифрактограммы на предоставленном пользователем образце. Возможно также проведение других измерений на оборудовании НМК ИФМ УрО РАН, например по изучению сверхпроводящих, транспортных или магнитных свойств материалов, в том числе, и радиоактивных.

Основой предоставления таких услуг в 2011 – 2016 годах были заключенные между ИФМ УрО РАН и организациями – пользователями Соглашения о научном и техническом сотрудничестве. При этом услуги согласно Соглашениям оказывались на безвозмездной основе. Такой порядок был возможен благодаря целевой финансовой поддержке НМК ИФМ УрО РАН со стороны Уральского отделения РАН, направленной на развитие и внедрение нейтронных методов исследований в институтах, в первую очередь, УрО РАН, а также образовательных и других учреждениях. С переходом ИФМ УрО РАН в ФАНО РФ такая поддержка была ликвидирована.

Внешними пользователями НМК ИФМ УрО Ран в 2011-2016 годах были:

- Институт химии твердого тела УрО РАН,

- Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
- Институт электрофизики УрО РАН,
- Институт металлургии УрО РАН,
- Уральский Федеральный Университет,
- АО «Институт реакторных материалов» Госкорпорации Росатом,
- Белоярская атомная электростанция,
- ЗАО «Термоксид»,
- Филиал ФГУП НИФХИ им. Л.Я.Карпова,
- Институт неорганической химии СО РАН

ПРОБЛЕМЫ

Главной проблемой функционирования НМК ИФМ УрО РАН в настоящее время является недофинансирование. Комплекс размещается на площадях АО «Институт реакторных материалов» Госкорпорации Росатом на правах арендатора. ИФМ УрО РАН необходимо оплачивать: арендную плату, затраты на содержание помещений (включают коммунальные услуги, эксплуатационные, административно-хозяйственные расходы, услуги за пользование телефонной связью и т.п.) и затраты на эксплуатацию реактора (формирование стабильных нейтронных пучков для исследований, проводимых НМК ИФМ УрО РАН в области физики конденсированного состояния).

До проведения реформы РАН и образования ФАНО РФ Уральское отделение РАН оказывало Нейтронному материаловедческому комплексу ежегодную целевую финансовую поддержку, в значительной степени покрывавшую расходы на функционирование комплекса на территории АО «ИРМ». Так, на 2014 – 2016 годы на эти цели были запланированы ежегодные субсидии в объеме 5260,0 тыс. рублей. Условием получения такой финансовой подддержки было безвозмездное предоставление академическим, а также учебным институтам возможностей проведения нейтронографических исследований на установках НМК ИФМ УрО РАН (см. раздел «Услуги»). Послереформенное прекращение этой поддержки, а также резкое повышение стоимости арендной платы и нейтронных пучков со стороны АО «ИРМ» создали большие финансовые трудности для ИФМ УрО РАН. В частности, вследствие уменьшения финансирования в 2015 году из требовавшихся в качестве оплаты за формирование стабильных нейтронных пучков 3860 тыс. рублей было уплачено всего 500 тыс. рублей, да и те были из внебюджетных источников. В 2016 году Институт физики металлов оказался в состоянии оплатить лишь арендную плату в сумме 2100 тыс. рублей. Предоставлявшаяся при этом ученым НМК ИФМ УрО РАН в течение января – сентября 2016 года возможность продолжать свои эксперименты на нейтронных пучках реактора ИВВ-2М фактически была джентльменской спонсорской помощью академическому институту со стороны Института реакторных материалов, который и сам находился в непростом финансовом положении.

К сожалению, финансовые затруднения продолжились и в 2017 году, отмеченным очередным сокращением бюджетного финансирования институтов ФАНО. Возможностей ИФМ УрО РАН вновь хватило только на покрытие арендной платы. Вследствие этого эксперименты на нейтронных пучках реактора ИВВ-2М пришлось приостановить.

Поскольку перспективы улучшения финансовой ситуации представляются весьма сомнительными, с конца 2016 года начали разрабатываться и проводиться мероприятия по оптимизации Нейтронного материаловедческого комплекса с целью сокращения финансовых издержек по его содержанию. Основной стратегической задачей при этом является сохранение тех базовых возможностей комплекса, которые обеспечили ему статус уникальной установки. Прежде всего, это касается сохранения способности проведения нейтронографических исследований высокорадиоактивных материалов, что являлось уникальной чертой НМК ИФМ УрО РАН. Это позволит нам продолжить наши исследования реакторных материалов.

Из нейтронографического оборудования планируется сохранить дифрактометры Д-7а, Д-7б и Д-3, расположенные на горизонтальных каналах реактора ГЭК-3 и ГЭК-7 (см. раздел «Оборудование»). Будут также сохранены приспособленные для работ с радиоактивными образцами рентгеновский дифрактометр Дрон-УМ1 и вибромагнетометр «ВИБР». Несмотря на все сложности, в 2017 году будет введен в строй новый мессбауэровский спектрометр, также ориентированный на работы с радиоактивными материалами.

С целью сокращения занимаемых площадей закрываются входящие в состав НМК ИФМ УрО РАН механическая мастерская, криогенная станция и ряд вспомогательных помещений.

В список установок, подлежащих закрытию и последующей утилизации, включены нейтронный дифрактометр Д-2 и спектрометр малоуглового рассеяния нейтронов Д-6. Отметим, что поскольку оборудование, длительное время работавшее на нейтронных пучках реактора ИВВ-2М, за годы своей эксплуатации накопило значительный уровень радиоактивности, разборка и утилизация его могут быть проведены только специализированными организациями. Финансирование таких работ выполняется в рамках отдельной государственной программы.

В создавшихся условиях коллектив НМК ИФМ УрО РАН делает все возможное для проведения исследований в рамках Государственного задания по теме «Поток», а также Комплексной программы фундаментальных исследований Уральского отделения РАН (Проект 15-8-2-2. «Нейтронографическое исследование особенностей структурного состояния и физических свойств фрустрированных магнетиков и широкозонных полупроводников» и Проект 15-17-2-3. «Фундаментальные основы создания стареющих радиационно-стойких реакторных сталей»).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОТРУДНИКОВ НМК ИФМ УрО РАН

2011 г.

1. A.N.Pirogov, S.G.Bogdanov, Y.N.Choi, E.V.Rozenfeld, Y.Choi, Yu.N.Skryabin. Spin-reorientation transition in rare-earth intermetallics// Sol. St. Phenom. (2011) V. 168-169, pp. 138-141.

2. N.V.Baranov, N.V.Selezneva, V.G.Pleshchev, N.V.Mushnikov, V.I.Maksimov. Magnetic structure and properties of intercalated compound $Fe_{0.5}TiSe_2$// Sol. St. Phenom. (2011) V. 168-169, pp.157-160.

3. A.E.Teplykh, S.G.Bogdanov, Y.Choi, N.V.Kudrevatykh, A.N.Pirogov, A.G.Popov, Yu.N.Skryabin, V.P.Vyatkin. Determination of texture degree of NdFeB magnets by means of neutron diffraction// Sol. St. Phenom. (2011) V. 168-169, pp. 161-169.

4. N.Mironova-Ulmane, A.Kuzmin, J.Grabis, I.Sildos, V.I.Voronin, I.F.Berger, V.A.Kazantsev. Structural and magnetic properties of nickel-oxide nanopowdwers// Sol. St. Phenom. (2011) V.168-169, pp. 341-344.

5. Yu.G.Chukalkin, A.E.Teplykh. Magnetic states of $Y_3Fe_{5-x}Sc_x0_{12}$ garnets// Sol. St. Phenom. (2011) V. 168-169, pp. 477-480.

6. A.E.Karkin, M.R.Yangirov, Yu.N.Akshentsev, B.N.Goshchitskii. Superconductivity in iron silicide Lu2Fe3Si5 probed by radiation-induced disordering// Phys. Rev. B, 2011, v. 84, 05451.

7. Т.В.Аксенова, Л.Я.Гаврилова, Д.С.Цветков, В.И.Воронин, В.А.Черепанов. Кристаллическая структура и физико-химические свойства слоистых перовскитоподобных фаз $LnBaCo_2O_{5+x}$// Журнал физической химии, 2011, 85, в. 3, с. 493-499.

8. С.Г.Богданов, Ю.А.Дорофеев, А.Н.Пирогов, Ю.Н.Скрябин, А.Е.Теплых, Л.М.Шарыгин. Атомная и надатомная структуры твердых растворов оксидов циркония и кальция// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011, в. 6, с. 76-82.

9. Э.З.Валиев, И.Ф.Бергер, В.И.Воронин, В.А.Казанцев. Магнитные, магнитокалорические и решеточные свойства ферромагнетиков $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$// Кристаллография, 2011.

10. Э.З.Валиев, В.А.Казанцев. Особенности магнитокалорического эффекта в ферромагнетиках $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ // ЖЭТФ, 2011, т. 140, вып.5.

11. А.П.Вохмянин. Симметрийный анализ возможных в Ce_2Fe_{17} магнитных структур с волновым вектором $k_6 = \mu b_3$ // ФММ, 2011, т. 112, в. 2, с. 124-133.

12. 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, в. 7, с. 1292-1296.

13. В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, В.Д.Пархоменко, Т.П.Суркова. Динамические деформации кристаллической решетки сфалерита в соединении $Zn_{1-x}Co_xSe$ *(x* = 0.01) // ФТТ, 2011, т. 53, в. 11, с. 2093-2096.

14. В.В.Сагарадзе, В.И.Воронин, И.Ф.Бергер, Е.Г.Волкова, Б.Н.Гощицкий. Изменение структуры и микроискажений в аустенитной Cr-Ni-Ti стали при старении //ФММ, 2011, т. 112, в. 5, с. 1-9.

15. В.В.Сагарадзе, Б.Н.Гощицкий, Е.Г.Волкова, В.И.Воронин, И.Ф.Бергер, А.И.Уваров. Изменение структуры и микронапряжений в аустенитной стали 40Х4Г18Ф2 при карбидном старении // ФММ, 2011, т. 111, в. 1, с. 82-92.

16. Ю.Н.Скрябин. Теория рассеяния нейтронов в магнетиках // ТМФ, 2011, т. 168, в. 3, с. 551-571.

2012 г.

17. 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 TbNi5//ФММ, 2012, т. 113, № 3, с. 242–246.

18. А.Е.Карькин, T.Wolf, А.Н.Васильев, О.С.Волкова, Б.Н.Гощицкий. Влияние нейтронного облучения на свойства соединения FeSe в сверхпроводящем и нормальном состояниях// ФММ, 2012, т. 113, № 5, с. 480–484.

19. 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, т. 54, № 6, с. 1062-1065.

20. В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, Т.П.Суркова, В.Д.Пархоменко. Неоднородные деформации решетки в кристалле Zn0.99Cd0.01Se// Физика твердого тела, 2012, т. 54, № 6, с. 1053-1056.

21. 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, т. 113, № 6, с. 597–606.

22. Ю.Г.Чукалкин. Влияние легирования ионами гадолиния на магнитные свойства радиационно-аморфизуемых оксидов системы $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ // ФММ, 2012, т. 113, № 4, с. 372–378.

23. A.N.Pirogov, S.G.Bogdanov, E.V.Rosenfeld, J.-G.Park, Y.N.Choi, Seongsu Lee, K.Prokes, N.O.Golosova, I.L.Sashin, N.V.Kudrevatykh, Yu.N.Skryabin, A.P.Vokhmyanin. Effect of magnetic anisotropy and exchange in Tm2Fe17// ЖЭТФ, 2012, т. 142, №.5, с.951-963.

24. Н.И.Коуров, В.Г.Пушин, А.В.Королев, В.А.Казанцев, Е.Б.Белозеров, Е.Б.Марченкова. Влияние легирующих добавок и атомного разупорядочения на физические свойства магнитных сплавов на основе Ni2MnGa с эффектом памяти формы // Журнал технической физики, 2012, т. 82 , с. 50-56.

25. Волков А.Ю., Казанцев В.А. Влияние исходного состояния на формирование структуры и свойств упорядоченного сплава CuA // Физика металлов и металловедение, 2012, т. 113, с. 66-76.

26. В.И.Воронин, И.Ф.Бергер, Б.Н.Гощицкий. Структурные изменения в модельном сплаве $Fe_{62}Ni_{35}Ti_3$ после облучения быстрыми нейтронами и изохронных температурных отжигов// ФММ, 2012, т. 113, № 9, с. 925–929.

27. А.П.Вохмянин, А.С.Грицай, В.М.Рыжковский. Симметрийный анализ магнитной структуры Mn3Sb// ФММ, 2012, т. 113, № 8, с. 798–803.

28. В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, В.И.Соколов, В.Д.Пархоменко. Структурные деформации кубической решетки кристалла Zn1−xFexSe (x = 0.001)// Физика твердого тела, 2012, т. 54, вып. 7, с.1260-1263.

29. 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, т. 54, №. 9, с.1639-1642.

30. 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 Zn1-*x*Co*x*S and Zn1-*x*Co*x*Se (*x*=0.01)// Phys. Status Solidi, 2012, V.C 9, No. 8–9, P. 1830–1832.

31. Д.П.Родионов, И.В.Гервасьева, Ю.В.Хлебникова, В.А.Казанцев, В.А.Сазонова. Ленты-подложки с кубической текстурой из тройных сплавов NiCrMe (Me = W, Mo, V) для сверхпроводящих кабелей второго поколения// Физика металлов и металловедение, 2012, т. 113 ,с. 532-541.

32. A.I.Uvarov, V.V.Sagaradze, V.A.Kazantsev, N.F.Vil'danova, V.M.Somova, E.I.Anufrieva, Yu.I. Filippov Effect of the Austenite Stability on the Physicomechanical Properties of Invars Strengthened by Combined Treatments// Physics of Metals and Metallography, 2012, V. 112, P. 405-411.

33. Vladimir I. Voronin, Georgi Sh. Shekhtman and Vladislav A. Blatov. The natural tiling approach to cation conductivity in KAlO2 Polymorphs// Acta Cryst., 2012, B68, P. 356–363.

34. 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, V. 324, P.1907–1912.

35. 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, т. 113, № 10, с. 982–987.

36. 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, V.324, P. 3811–3816.

37. E.A.Sherstobitova, A.F.Gubkin, P.B.Terent'ev, A.A.Sherstobitov, A.N.Pirogov, N.V.Mushnikov. Structural and magnetic properties of ErFe2D3.1// Journal of Alloys and Compounds, 2012, V. 538, P. 79–84.

38. 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// Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012, V.324, P. 3181–3188.

39. Д.П.Родионов, И.В.Гервасьева, Ю.В.Хлебникова, В.А.Казанцев, В.А.Сазонова, Л.Ю.Егорова, Р.И.Гуляева Кубическая текстура рекристаллизации лент-подложек из никелевых сплавов, легированных тугоплавкими элементами W, Mo, Re// Физика металлов и металловедение, 2012, т. 113, No.11, с. 1141-1152.

40. В.Г.Пушин, Н.Н.Куранова, А.В.Пушин, Э.З.Валиев, Н.И.Коуров, А.Е.Теплых, и А.Н.Уксусников. Образование нанокристаллической структуры в аморфных сплавах Ti-Ni-Cu и влияние размеров на термоупругий мартенситный переход B2—B19., ФММ, 2012, т.113, №3, с.286-298.

41. В.Г. Пушин, Р.З.Валиев, Э.З.Валиев, Н.И. Коуров, Н.Н. Куранова, В.В. Макаров, А.В. Пушин и А.Н.Уксусников, Фазовый и структурный переходы в Ti-Ni с эффектом памяти формы при сдвиге под давлением. ФММ, 2012, т.113, №3, с.271-285

42. В.Г.Пушин, Н.Н.Куранова, Н.И.Коуров, Р.З.Валиев, Э.З.Валиев, , В.В.Макаров, и А.Н.Уксусников, Бароупругий эффект памяти формы в никель-титановом сплаве, вызванный пластической деформацией при высоком давлении, ЖТФ, 2012, т. 82, №8, с. 67-75.

2013 г.

43. N.V.Baranov, E.M.Sherokalova, N.V.Selezneva, A.V.Proshkin, A.F.Gubkin, L.Keller, A.S.Volegov and E.P.Proskurina. Magnetic order, field-induced phase transitions and magnetoresistance in the intercalated compound $Fe_{0:5}TiS_2$. // J. Phys.: Condens. Matter, 2013, V. 25, 066004 (9pp).

44. А.Е.Карькин, Ю.Н.Акшенцев, Б.Н.Гощицкий. Подавление сверхпроводимости в YNi_2B_2C при атомном разупорядочении // Письма в ЖЭТФ, 2013, т. 97, №.6, сс.392-397.

45. Воронин В.И., Шехтман Г.Ш., Блатов В.А., Особенности кристаллической структуры полиморфных модификаций $KFeO_2$ и их связь с ионной проводимостью // Физика твердого тела, 2013, т. 55, № 5, сс.968- 974.

46. С.Г.Богданов, Н.В.Мушников, П.Б.Терентьев, Е.Г.Герасимов, С.В.Григорьев, А.И.Окороков, О.Четвериков, Г.Екерлеб, К.Пранзас, А.Н.Пирогов. Концентрационный магнитный переход «соизмеримая — несоизмеримая фазы» в $Y_{1-x}Tb_xMn_6Sn_6$ // ФММ, 2013, т. 114, №. 7, сс. 617-624.

47. В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, В.Д.Пархоменко. Нейтронографические исследования неоднородностей кристаллической структуры сфалерита, индуцированных

магнитоактивными 3d-ионами в твердых растворах AIIBVI // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2013, № 2, сс. 9-17.

48. В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, А.Н.Баранов, В.И.Соколов, П.С.Соколов, В.Д.Пархоменко. Структурное состояние метастабильных кубических соединений $Ni_{1-x}Zn_xO$ ($0.6 \le x \le 0.99$). // ФММ, 2013, т. 114, №9, сс.799-806.

49. В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, Т.П.Суркова, В.Д.Пархоменко. Локальные деформации решётки в системе кубических кристаллов $Zn_{0.999}Fe_{0.001}S_xSe_{1-x}$ ($0 \le x \le 1$) // Кристаллография, 2013, т. 58, № 3, сс. 457-462.

50. В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, Т.П.Суркова, А.В.Королев. Тонкая структура и магнетизм массивных монокристаллических кубических соединений $Zn_{1-x}Cr_xSe$ ($0 \le x \le 0.045$) // ФТТ, 2013, т. 55, №10, сс. 1912-1917.

51. A.F.Gubkin, E.A.Sherstobitova, P.B.Terentyev, A.Hoser, N.V.Baranov. A cluster-glass magnetic state in R_5Pd_2 (R = Ho, Tb) compounds evidenced by AC-susceptibility and neutron scattering measurements // J. Phys.: Condens. Matter. 2013, т. 25, 236003.

52. Г.Ш.Шехтман, Е.И.Волегова, В.И.Воронин, И.Ф.Бергер, Е.И.Бурмакин. Кристаллическая структура низкотемпературной модификации моноалюмината рубидия // ФТТ, 2013, т. 55, № 2, сс. 382-384.

53. Ю.Г.Чукалкин. Аморфизация оксидов при облучении быстрыми нейтронами // Физика твердого тела, 2013, т. 55, № 8, сс. 1601-1604.

54. Heeju Lee, Y. N.Choi, A.N.Pirogov, V.A.Kazantsev, and E.G.Gerasimov.Magnetic lock-in phase transition in Tb0.95Er0.05Ni5 driven by low magnetic fields // JMMM, 2013, т. 341, pp.129 - 132.

55. A.E.Teplykh, Yu.G.Chukalkin, S.Lee, S.G.Bogdanov, N.V.Kudrevatykh; E.V.Rosenfeld, Yu.N.Skryabin, Y. Choi, Alexander V.Andreev, A.N.Pirogov. Magnetism of ordered and disordered alloys of R2Fe14B (R = Nd, Er) type // Journal of Alloys and Compounds, 2013, V. 581, pp. 423-430.

56. Д.П.Родионов, И.В.Гервасьева, Ю.В.Хлебникова, В.А.Казанцев, Л.Ю.Егорова. Свойства текстурованных лент-подложек из сплавов Ni-Re для высокотемпературных сверхпроводников // Деформация и разрушение материалов, 2013, №.1, сс.10-15.

57. A.Podlesnyak, G.Ehlers, H.Cao, M.Matsuda, M.Frontzek, O.Zaharko, V.A.Kazantsev, A.F.Gubkin, N.V.Baranov. Temperature-driven phase transformation in Y_3Co: Neutron scattering and first-principles studies// Phys Rev B, 2013, V. 88, 024117.

58. В.И.Бобровский. Определение характеристик двойного монохроматора порошковых нейтронных дифрактометров с учетом пространственных эффектов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2013, №1, сс. 14-21.

59. В.И.Бобровский. Описание разрешения нейтронного порошкового дифрактометра с фокусирующим монохроматором при ненулевом угле Фанкухена // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2013, №11, сс. 5-13.

60. P.N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, A.F. Gubkin N.V. Baranov. Pseudobinary $Fe_4Ti_3S_8$ compound with a NiAs-type structure: effect of Ti for Fe substitution // Solid State Sciences, 2013, V.24, pp. 26-29.

61. Марков В.Ф. Смирнова З.И., Маскаева Л.Н., Воронин В.И. Оценка условий образования твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ методом ионообменного замещения путем анализа эффективных произведений растворимости селенидов металлов // Бутлеровские сообщения, 2013, т. 33, №2, сс.99-107,

62. D. M. Novaka, L. S. Smirnov, A. I. Kolesnikov, V.I. Voronin, I. F. Berger, N. M. Laptash, A. D. Vasil'ev, I. N. Flerov, Refinement of the Crystal Structure of the High_Temperature Phase *G*0 in (NH4)2WO2F4 (Powder, X_Ray, and Neutron Scattering). // Crystallography Reports, 2013, V. 58, No. 1, pp. 129–134.

63. А.Д. Свяжин, Е.И. Шредер, В.И. Воронин, И.Ф. Бергер, С.Е. Данилов, Атомный порядок и магнитные, электрические и оптические свойства сплава Гейслера Co_2CrAl // ЖЭТФ, 2013, т. 143, №.2, сс. 1-9.

64. S. V. Ovsyannikov, Y. G. Zainulin, N. I. Kadyrova, A. P. Tyutyunnik, A. S. Semenova, D. Kasinathan, A. A. Tsirlin, N. Miyajima, A. E. Karkin. A new antiferromagnetic perovskite $CaCo_3V_4O_{12}$ prepared at high-pressure and high-temperature conditions // Inorganic Chemistry, 2013, т. 52, № 20, pp. 11703-11710.

65. N. V.Morozova; I. A.Khmeleva; S. V.Ovsyannikov; A. E. Karkin; V.V. Shchennikov. High-pressure study of the thermoelectric properties of various oxides (ZnO, Ti_2O_3, Fe_xO_y) and FeAs-based compounds // Physica status solidi b-Basic solid state physics, 2013, V. 250, pp. 741-745.

66. И.И. Власов, А.Е. Карькин, В.Г. Ральченко, Р.А. Хмельницкий, А.А. Хомич, А.В. Хомич. Формирование новых центров окраски в осажденных из газовой фазы алмазах. Известия высших учебных заведений // Химия и химическая технология, 2013, № 5. сс. 27-31.

67. А.В. Хомич, Р.А. Хмельницкий, X.J. Hu, А.А. Хомич, А.Ф. Попович, И.И. Власов, В.А. Дравин, Y.G. Chen, А.Е. Карькин, В.Г. Ральченко. Влияние радиационного повреждения на оптические и теплофизические свойства CVD алмазных пленок // Журнал прикладной спектроскопии, 2013, т. 80, №5, сс. 720-727.

68. Д.П. Родионов, И.В. Гервасьева, Ю.В. Хлебникова, В.А. Казанцев, Л.Ю. Егорова Кубическая текстура рекристаллизации в трехслойных лентах-подложках из никелевых сплавов Ni-4.8. ат.%W/Ni-11 ат.Cr/Ni-4.8 ат.%W // ФММ, 2013, т. 114. , pp. 831-840.

69. Э.А. Нейфельд, Н.А. Угрюмова, В.Е. Архипов, А.В. Королев, С.Ф. Дубинин, Я.М. Муковский. Перколяционная проводимость в фазово-расслоенном состоянии монокристаллического манганита $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x = 0.22; 0.24) // Физика твердого тела, 2013, т. 55, № 11, сс.2227-2232.

2014 г.

70. Ю. Г. Чукалкин, А. В. Козлов, М. В. Евсеев. Эволюция магнитных свойств аустенитной оболочечной стали при облучении в реакторе// ФММ, 2014, т. 115, № 3, с. 265–273.

71. А. П. Вохмянин, А. Н. Пирогов. Симметрийный анализ магнитных структур, возможных в твердых растворах TbNi2Si2–TbMn2Si2// ФММ, 2014, т. 115, № 5, с. 487–494.

72. С.Г. Богданов, Б.Н. Гощицкий, В.Д. Пархоменко, М.В. Леонтьева-Смирнова, В.М. Чернов. Исследование наноструктуры ферритно-мартенситных 12%-хромистых сталей методом малоуглового рассеяния нейтронов// Физика твердого тела, 2014, т. 56, вып. 1, с. 9-20.

73. Э.З. Валиев, И.Ф. Бергер, В.И. Воронин, В.А. Глазков, А.А. Калоян, К.М. Подурец. Влияние всестороннего давления на магнитные и решеточные свойства ферромагнетика La(Fe0.86Si0.14)13//Физика твердого тела, 2014, т. 56, вып. 1. с. 21-23.

74. В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова, В.Д. Пархоменко. Локальная нестабильность кристаллической решетки полупроводниковых соединений AIIBVI : Me (Me — 3d-ион) в модификации сфалерита// Физика твердого тела, 2014, т. 56, вып. 1, с. 27-30.

75. А.П. Вохмянин, Б. Мэджи, А.Н. Пирогов, А.Е. Теплых. Магнитная структура соединения Nd5Ge3//Физика твердого тела, 2014, т. 56, вып. 1, с. 41-44.

76. Э.З. Валиев. Моделирование магнитных и магнитокалорических свойств гидридов соединения La(Fe0.88Si0.12)13 приложением отрицательного давления//Физика твердого тела, 2014, т. 56, вып. 1, с. 53-56.

77. В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин. Структурные деформации в метастабильных кубических соединениях Ni(1−x)ZnxO (0.6 _ x _ 0.99). Физика твердого тела, 2014, т. 56, вып. 1, с.198-201.

78. В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов. Структурные особенности кубических кристаллов Zn1−xMe3dx Te (Me3d= V и Ni)// Физика твердого тела, 2014, т. 56, вып. 2, с.242-246.

79. В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова. Тонкая структура кубического полупроводникового соединения Zn0.9Ni0.1S//Физика твердого тела, 2014, т. 56, вып. 5, с.878-882.

80. В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова. Сверхструктура атомных смещений в кубических соединениях Zn0.9Ni0.1S и Zn0.7Ni0.3O // Физика твердого тела, 2014, т. 56, вып. 7, с. 1272-1274.

81. В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова. Тонкие особенности кристаллической структуры кубического полупроводникового монокристалла Zn0.9V0.1Se // Физика твердого тела, 2014, т. 56, вып. 12, с. 2311-2318.

82. Yu.G. Chukalkin, A.E. Teplykh, N.V. Kudrevatykh, K.N. Choo, S. Lee, A.V. Andreev, A.N. Pirogov. Amorphous–crystalline state transformation induced by annealing in R2Fe14B (R = Nd, Er) compounds // Journal of Alloys and Compounds, 2014, V. 615, 75–78.

83. V.I. Voronin, E.A. Sherstobitova, V.A. Blatov, G.Sh. Shekhtman. Lithium-cation conductivity and crystal structure of lithium diphosphate // Journal of Solid State Chemistry, 2014, V. 211, 170–175.

84. В.И.Бобровский. Нейтронные исследования на реакторе ИВВ-2М // Журнал Технической Физики, 2014, т. 84, No. 2, с. 152–154.

85. Ю. Г. Чукалкин, Б. Н. Гощицкий, М. В. Леонтьева_Смирнова, В. М. Чернов. Влияние термообработки и облучения нейтронами на магнитные свойства ферритно-мартенситных 12%-ных хромистых сталей // ФММ, 2014, т. 115, № 4, с. 368–375.

86. С.Г. Богданов, Б.Н. Гощицкий, В.Д. Пархоменко. Субструктура никеля, облученного быстрыми нейтронами, по данным малоуглового рассеяния нейтронов // ФММ, 2014, т. 115, № 6, с. 602–606.

87. D.G. Kellerman, Yu.G. Chukalkin, N.I. Medvedeva, M.V. Kuznetsov, N.A. Mukhina, A.S. Semenova, V.S. Gorshkov. Hydrogen reduction of vanadium in vanadium-doped LiMnPO4 // Materials Chemistry and Physics, xxx, (2014), 1-7.

88. A.E. Karkin, T. Wolf and B. N. Goshchitskii. Superconducting properties of (Ba-K)Fe_2As_2 single crystals disordered with fast neutron irradiation // J. Phys.: Condens. Matter, 2014, V. 26, 275702.

89. N. V. Morozova, S. V. Ovsyannikov, I. V. Korobeinikov, A. E. Karkin, Ken-ichi Takarabe, Y. Mori, Sh. Nakamura, and V. V. Shchennikov. Significant enhancement of thermoelectric properties and metallization of Al-doped Mg2Si under pressure // Journal of Applied Physics, 2014, V. 115, 213705.

90. S. V. Ovsyannikov, H. Gou, A. E. Karkin, V. V. Shchennikov, R. Wirth, V. Dmitriev, Y. Nakajima, N. Dubrovinskaia, and L. S. Dubrovinsky. Bulk Silicon Crystals with the High Boron Content, $Si_{1-x}B_x$: Two Semiconductors Form an Unusual Metal // Chemistry of Materials, 2014, V. 26, p. 5274–5281.

91. Ovsyannikov, S. V., Karkin, A. E., Morozova, N. V., Shchennikov, V. V., Bykova, E., Abakumov, A. M., Tsirlin, A. A., Glazyrin, K. V. and Dubrovinsky, L. A Hard Oxide Semiconductor with A Direct and Narrow Bandgap and Switchable p–n Electrical Conduction // Adv. Mater.. doi: 10.1002/adma.201403304, p.1-7. (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim).

92. В.Л. Арбузов, Б.Н. Гощицкий, С.Е. Данилов, А.Е. Карькин, Н.Л. Печёркина, В.В. Сагарадзе. Эффект сепарации радиационных дефектов в никеле // ПЖТФ, 2014, т. **40**, вып. 3, с. 1-6.

93. A.G. Kuchin, S.P. Platonov, A.V. Korolyov, A.S. Volegov, V.I. Voronin, I.F. Berger, L.V. Elokhina, G.M. Makarova, E.V. Belozerov. Magnetism and structure of near-stoichiometric Tm2Fe17+d compounds // Journal of Alloys and Compounds, 2014, V. 599 , p. 26–31.

94. E.A. Il'ina, A.A. Raskovalov, P.Y. Shevelin, V.I. Voronin, I.F. Berger, N.A. Zhyravlev. Lithium stoichiometry of solid electrolytes based on tetragonal Li7La3Zr2O12 // Materials Research Bulletin, 2014, V.53, p. 32–37.

95. З.И. Смирнова, В.М. Баканов, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, В.И. Воронин. Влияние иодсодержащей добавки на состав, структуру и морфологию химически осажденных пленок селенида свинца // Физика твердого тела, 2014, V. 56, вып. 12, с. 2468-2474.

96. A.G. Kuchin, A.M. Gabay, G.M. Makarova, V.I. Voronin, I.F. Berger, S.P. Platonov and A.S. Volegov. Magnetic phase diagrams of Tm2Fe19-xMnx and Tm2Fe17+δ systems // Solid State Phenomena Vol., 2014, V. 215, pp 123-126.

97. Baranov N.V., Ibrahim P.N.G., Selezneva N.V., Kazantsev V.A., Volegov A.S., Shishkin D.A. Crystal structure, phase transitions and magnetic properties of pyrrhotite-type compounds Fe7-xTixS8 // Physica B, 2014, V. 449, pp. 229-235.

98. В.А.Баринов, В.А.Цурин, В.А.Казанцев, В.Т.Суриков. Карбонизация a-Fe при механосинтезе // Физика металлов и металловедение, 2014, т. 115, с. 57-63.

99. С.Е.Данилов, В.Л.Арбузов, В.А.Казанцев. Расслоение твердого раствора в сплавах Fe–Ni и Fe–Ni–P при облучении, деформации и отжигах // ФММ, 2014, т. 115, №2, с. 134-142.

100. В. В. Сагарадзе, В. А. Завалишин, Н. В. Катаева, И. Г. Кабанова, И.И.Косицына,М. Ф. Клюкина, А. И. Валиуллин, В. А. Казанцев. Использование промежуточной

нанокристаллической γ-фазы для получения аустенитных сталей с регулируемым коэффициентом термического расширения // ФММ, 2014, т. 115, № 5, с. 517–531.

101. Ю. В. Хлебникова, Д. П. Родионов, И. В. Гервасьева, Т. Р. Суаридзе, Ю. Н. Акшенцев, В. А. Казанцев. Выбор сплавов на основе меди для создания лент-подложек с острой кубической текстурой // ФММ, 2014, т. 115, № 12, с. 1–10.
102. В.А.Баринов, В.А.Казанцев, В.Т.Суриков. Температурные исследования механосинтезированного цементита // Физика металлов и металловедение, 2014, т. 115, с. 614-623.
103. Арбузов В.Л., Данилов С.Е.,Казанцев В.А., Сагарадзе В.В. Радиационное упрочнение сплавов Fe-Ni легированных Al и Ti при электронном облучении // ФММ, 2014, т. 115, № 10, с. 1080–1085.
104. D.P. Rodionov, I.V. Gervas'eva, Yu.V. Khlebnikova, V.A. Kazantsev, L.Yu. Egorova. Properties of Textured Ni–Re Ribbon Substrates for High-Temperature Superconductors // Russian Metallurgy (Metally), 2014, V. 4, pp. 279-284.
105. DA Shishkin, NV Baranov, AF Gubkin, AS Volegov, EG Gerasimov, PB Terentev, LA Stashkova Impact of amorphization on the magnetic state and magnetocaloric properties of Gd3Ni, Applied Physics A, 2014, 116 (3), 1403-1407
106. AF Gubkin, EM Sherokalova, L Keller, NV Selezneva, AV Proshkin, EP Proskurina, NV Baranov Effects of S–Se substitution and magnetic field on magnetic order in Fe0.5Ti(S, Se)2 layered compounds, Journal of Alloys and Compounds, 2014, 616, 148-154.

2015 г.

107. Г.Д.Бокучава, И.В.Папушкин, В.И.Бобровский, Н.В.Катаева. Эволюция дислокационной структуры аустенитной стали Х16Н15М3Т1 в зависимости от степени холодной пластической деформации // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.- 2015 . - № 1. – С. 49-57.
108. В.И.Бобровский, В.И.Воронин, А.Н.Пирогов, Ю. Г.Чукалкин. Нейтронные исследования многокомпонентных функциональных материалов с радиационно-индуцированными дефектами после облучения высокими флюенсами быстрых нейтронов // Вестник РФФИ.- 2015. - № 2(86). – С. 72-78.
109. P. Nosov, M. A. Semkin, A. E. Teplykh, S. G. Bogdanov, N. V. Urusova, Yu. N. Skryabin, A. N. Pirogov, V. G.Vasiliev, E. V.Vladimirova, T. S.Karpova. Crystal and Magnetic State of Multiferroic Composites $(x)MFe_2O_4 + (1-x)BaTiO_3$, M = Ni, Co] // Solid State Phenomena.- 2015 . – Vol 233-234. - P. 371-374.
110. С.Г.Богданов, А.Н.Пирогов, Ю.Н.Скрябин, А.Е.Теплых, О.Л.Боровкова, Л.М.Шарыгин. Кристаллическая и пористая структуры сорбентов на основе диоксида циркония. 1. Твердый раствор оксидов циркония и алюминия // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.- 2015 . – № 6. – С. 74-82.
111. Ю.Г.Чукалкин, А.Е.Теплых, Н.В.Кудреватых, С.Г.Богданов, К.Н.Чу, С.Ли, А.В.Андреев, А.Н.Пирогов. Индуцированная отжигом кристаллизация радиационно-аморфизованного сплава $Er_2Fe_{13.8}B$ // ФММ.- 2015 . – Том 116. - № 3. – С. 254-259.
112. А.Е.Ермаков, М.А.Уймин, А.В.Королев, К.Н.Михалев, А.Н.Пирогов, А.Е.Теплых, Н.Н.Щеголева, В.С.Гавико, И.В.Бызов, В.В.Майков. Гетерогенное магнитное состояние в нанокристаллическом оксиде CuO // ФТТ.- 2015 . – Том 57. – С. 283-294.

113. Y.Baik, Y.Choi, B.M.Moon, D.S. Shon, S.G.Bogdanov, A.N.Pirogov. Effect of gadolinium addition on the corrosion, wear and neutron absorbing behaviors of duplex stainless steel sheet // ФММ.- 2015 . – Том 116. - № 11. – С. 1192-1199.

114. S.V.Ovsyannikov, N.V.Morozova, I.V.Korobeinikov, L.N.Lukyanova, A.Y.Manakov, A.Y.Likhacheva, A.I.Ancharov, A.P.Vokhmyanin, I.F.Berger, O.A.Usov, V.A.Kutasov, V.A.Kulbachinskii, Taku Okada, V.V.Shchennikov. Enhanced power factor and high-pressure effects in (Bi,Sb)2(Te,Se)3 thermoelectrics // Applied Physics Letters.- 2015 . – Vol. 106. - P. 143901.

115. А.А.Быков, Ю.О.Четвериков, А.Н.Пирогов, С.В.Григорьев. Квазидвумерный характер магнитного перехода порядок-беспорядок в YMn_6Sn_6 // Письма в ЖЭТФ.- 2015 . – Том 101. - № 10. – С. 775-778.

116. Z.I.Smirnova, L.N.Maskaeva, V.F.Markov,V.I.Voronin, M.V.Kuznetsov. Incubation of PbSe Thin Films in a Tin(II) Salt Aqueous Solution: Modification and Ion-Exchange Reactions // Journal of Materials Science & Technology.- 2015 . – Vol. 31. – P. 790-797.

117. Л.Н.Маскаева, Н.А.Форостяная, В.Ф.Марков, В.И.Воронин. Синтез пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ методом ионообменного замещения // Журнал неорганической химии.- 2015 . – Том 60. - № 5. – С. 618-625.

118. V.I.Voronin, E.Z.Valiev, I.F.Berger, B.N.Goschitskii, N.V.Proskurnina, V.V.Sagaradze, N.V.Kataeva. Neutron diffraction analysis of Cr–Ni–Mo–Ti austenitic steel after cold plastic deformation and fast neutrons irradiation // Journal of Nuclear Materials.- 2015 . – Vol. 459. – P. 97-102.

119. В.Л.Арбузов, В.И.Воронин, Б.Н.Гощицкий, С.Е.Данилов, В.А.Казанцев, В.М.Чернов, М.В.Леонтьева-Смирнова, Е.М.Можанов. Особенности структурно-фазовых состояний и физических свойств ферритно-мартенситной стали ЭК-181 после различных термообработок // ВАНТ сер. Материаловедение и новые материалы.- 2015. - № 1. – С. 8-21.

120. E.A.Suslov, O.V.Bushkova , E.A.Sherstobitova, O.G.Reznitskikh, A.N.Titov. Lithium intercalation into TiS2 cathode material: phase equilibria in a Li–TiS2 system // Ionics.- 2015. – С. 1-12.- DOI: 10.1007/s11581-015-1566-0.

121. В.И. Воронин, В.Л.Арбузов, В.И.Бобровский, С.Е.Данилов, К.А.Козлов, Н.В.Проскурнина, В.В.Сагарадзе. Нейтронно-дифракционные исследования особенностей радиационно-индуцированных процессов в хром-никель-молибденовых аустенитных реакторных сталях // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures.- 2015 . - № 5. – С. 80-89.

122. С.Ли, Ю.-Н.Чой, Х.Ли, М.А.Семкин, А.Н.Пирогов, Ю.Н.Скрябин, В.-Х. Ли. Структурное и магнитное состояние мультиферроика $Ni_{2.7}Co_{0.3}V_2O_8$ // Естественные и технические науки.- 2015. - № 10. – С. 65-71.

123. В.И.Максимов, Т.П.Суркова, Е.Н.Юшкова. Решёточные деформации в кубических кристаллах разбавленных магнитных полупроводников ZnSe:V при повышенном содержании легируемой примеси // Естественные и технические науки.- 2015. - № 10. – С. 78-81.

124. N.Morozova, A.Karkin, S.Ovsyannikov, Yu.Umerova, V.Shchennikov, R.Mittal, T.Arumugam. Electronic transport properties of MFe2As2 (M = Ca, Eu, Sr) at ambient and high pressures up to 20 GPa // Supercond. Sci. Technol.- 2015 . – Vol 28. - P. 125010.

125. N.V.Baranov, P.N.G.Ibrahim, N.V.Selezneva, A.F.Gubkin, A.S.Volegov, D.A.Shishkin, L.Keller, D.Sheptyakov, E.A.Sherstobitova. Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type $Fe_{7-y}M_yX_8$chalcogenides (X= S, Se; M= Ti, Co) // J. Phys.: Condens. Matter.- 2015 . – Vol. – P. 286003.

126. Ю.В.Хлебникова, Д.П.Родионов, И.В.Гервасьева, Т.Р.Суаридзе, В.А.Казанцев. Условия формирования острой кубической текстуры в тонких лентах из сплавов Cu−Ni для высокотемпературных сверхпроводников второго поколения // Письма в ЖТФ.- 2015 . – Том 41. – С. 73-80.

127. Ю.В.Хлебникова, Д.П.Родионов, И.В.Гервасьева, Т.Р.Суаридзе, Л.Ю.Егорова, Ю.Н.Акшенцев, В.А.Казанцев. Текстура и механические свойства лент-подложек из бинарных и тройных медных сплавов для высокотемпературных сверхпроводников второго поколения // ФММ.- 2015 . – Том 116. – С. 91-100.

128. T.Charikova, V.Okulov, A.Gubkin, A.Lugovikh, K.Moiseev, V.Nevedomsky, Yu.Kudriavtsev, S.Gallardo and M.Lopez. Magnetization in AIIIBV semiconductor heterostructures with the depletion layer of manganese // Low Temp. Phys.- 2015 . – Vol. 41. – P. 157.

129. T.E.Govorkova, A.T.Lonchakov, V.I.Okulov, M.D.Andriichuk, A.F.Gubkin, L.D.Paranchich. Spin ordering contribution of iron, cobalt, and nickel impurity electron states, to the low-temperature magnetic susceptibility of mercury selenide crystals // Low Temp. Phys.- 2015 . – Vol. 41. – P. 154.

130. T.E.Govorkova, A.F.Gubkin, A.T.Lonchakov, V.I.Okulov, M.A.Andriichuk, L.D.Paranchich. Manifestation of donor hybridized electron states in magnetism of nickel impurities in mercury selenide crystals // Solid State Phenomena.- 2015 . – Vol 233-234. – С. 121-124.

2016 г.

131. Lee, S. Crystal Structure and Magnetic Ordering in Multiferroic (0.9)BiFeO3 + (0.1)BaTiO3 [Текст] / S. Lee, M. A. Semkin, A. N. Pirogov // Materials Science Forum.- 2016.- Vol. 845.- P. 38-41.- DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.845.38.

132. Semkin, M. Magnetic properties of lithium-transition metal orthophosphates [Текст] / M. Semkin, K.-Y. Choi, H. Sim, N. Urusova, A. Volegov, J. Barykina, D. Kellerman, J.-G. Park, A. Pirogov // AIP Conference Proceedings.- 2016.- Vol. 1767.- P. 020035-8.- DOI: 10.1063/1.4962619.

133. Semkin, M. A. Magnetic Structures of Some Multiferroics [Текст] / M. A. M. A. Semkin, N. V. Urusova, D. G. Kellerman, A. P. Nosov, S. Lee, A. N. Pirogov // IV Sino-Russian ASRTU Symposium on Advanced Materials and Materials and Processing Technology, KnE Materials Science.- 2016.- Vol. 2016.- P. 135–141.- DOI 10.18502/kms.v1i1.575.

134. Lee, Seongsu. Temperature dependence of the propagation vector in Ni3-xCoxV2O8 with x = 0.1 and 0.5 [Текст] / Seongsu Lee, Heeju Lee, Yong Nam Choi, M. A. Semkin, A. E. Teplykh, Yu. N. Skryabin, Wen-Hsien Lid, A. N. Pirogov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials.- 2016.- Vol. 397.- P. 225–229.- DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.08.106.

135. Теплых, А. Е. Структурное состояние и магнитные свойства композитов мультислоевой графен/Fe [Текст] / А. Е. Теплых, С. Г. Богданов, Е. Г. Герасимов, П. Б. Терентьев, А. В. Королев, В. Е. Федоров, В. Г. Макотченко, Н. Г. Наумов, Б. Дж. Кэмпбелл, А. Н.

Пирогов. // ФММ.- 2016.- Том 117.- № 2.- С. 151–158.- DOI: 10.7868/S001532301602011X.

136. Danilov, S. E. Separation of radiation defects in Ni and Ni-C alloys under electron and neutron irradiation [Текст] / S. E. Danilov, V. L. Arbuzov, B. N. Goshchitskii, A. E. Kar'kin, V. D. Parkhomenko // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.- 2016.- Vol. 110.- P. 1-5.- 012034.- DOI:10.1088/1757-899X/110/1/012034.

137. Арбузов, В. Л. Накопление и отжиг радиационных дефектов и влияние водорода на физико-механические свойства ванадиевых сплавов V4Ti4Cr и V10Ti5Cr при низкотемпературном (77К) нейтронном облучении [Текст] / В. Л. Арбузов, Б. Н. Гощицкий, В. В. Сагарадзе, С. Е. Данилов, Ю. Н. Зуев, А. Е. Карькин, В. Д. Пархоменко, А. В. Козлов, В. М. Чернов // ФММ.- 2016.- Том 117.- № 3.- С.311-317.- DOI: 10.7868/S0015323016030037.

138. В.И. Воронин, И.Ф. Бергер, Н.В. Проскурнина, Б.Н. Гощицкий. Дефекты кристаллической решетки чистого никеля после облучения быстрыми нейтронами и последующих температурных отжигов (нейтронографическое исследование)//ФММ 2016, том 117, № 4, с. 362–368.- DOI: 10.7868/S0015323016040148.

139. Karkin, A. E. Unconventional Electronic Properties of Mg2Si Thermoelectrics Revealed by Fast-Neutron-Irradiation Doping [Текст] / Alexander E. Karkin, Vladimir I. Voronin, Natalia V. Morozova, Sergey V. Ovsyannikov, Ken-ichi Takarabe, Yoshihisa Mori, Shigeyuki Nakamura, and Vladimir V. Shchennikov // J. Phys. Chem. C.- 2016.- Vol. 120.- P. 9692−9701.- DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b02980.

140. Gubkin, A. F. Crystal and magnetic structures of Cr1⁄ 3NbSe2 from neutron diffraction [Текст] / A. F. Gubkin, E. P. Proskurina, Y. Kousaka, E. M. Sherokalova, N. V. Selezneva, P. Miao, S. Lee, J. Zhang, Y. Ishikawa, S. Torii, T. Kamiyama, J. Campo, J. Akimitsu, N. V. Baranov // Journal of Applied Physics.- 2016.- Vol. 119 (1).- 013903.- http://dx.doi.org/10.1063/1.4939558.

141. Валиев, Э. З. Магнитообъемные эффекты и влияние давления на температурную зависимость намагниченности подрешеток в соединении Ho(Co0.9Ga0.1)2 [Текст] / Э. З. Валиев, А. Е. Теплых // Кристаллография.- 2016.- Том 61.- № 1.- С. 98-102.- DOI: 10.7868/S0023476116010264.

142. Проскурнина, Н. В. Корреляция свойств ионная проводимость–структура для твердого электролита RbGaO2 [Текст] / Н. В. Проскурнина, В. И. Воронин, И. Ф. Бергер, Г. Ш. Шехтман // ФТТ.- 2016.- Том 58.- № 12.- С. 2434 - 2438.

143. Proskurnina, N. V. Crystal structure features of RbFeO2 polymorphs and their correlation with ionic conductivity [Текст] / N. V. Proskurnina, V. I. Voronin, G. Sh. Shekhtman, I. F. Berger // Ionics.- 2016 P. 1-6 .- DOI 10.1007/s11581-016-1844-5.

144. Sherstobitova, E. A. Bottle-necked ionic conductivity in Li2ZrO3: high temperature neutron diffraction and impedance spectroscopy [Текст] / E. A. Sherstobitova, A. F. Gubkin, I. A. Bobrikov, A. V. Kalashnova, M. I. Pantyukhina. // Electrochimica Acta.- 2016.- Vol. 209.- P. 574-581.- http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.113.

145. Максимов, В. И. Деформированные состояния кристаллической решётки в кубическом кристалле Zn0.9V0.1Se [Текст] / В. И. Максимов, С. Ф. Дубинин, Т. П. Суркова, В. Д. Пархоменко // Кристаллография.- 2016.- Том 61.- № 1.- С. 127-131.- DOI: 10.7868/S0023476116010136.

146. Максимов, В. И. Сверхструктуры в кубических кристаллах AIIBVI с повышенным уровнем легирования ионами Ni и V [Текст] / В. И. Максимов, С. Ф. Дубинин, Т. П. Суркова // Кристаллография.- 2016.- Том 61.- № 1.- С. 120-126.- DOI: 10.7868/S0023476116010124.

147. Арбузов, В. Л. Накопление и отжиг радиационных дефектов и влияние водорода на них в аустенитной стали 16Cr15Ni3Mo1Ti при низкотемпературном нейтронном и электронном облучении [Текст] / В. Л. Арбузов, Б. Н. Гощицкий, С. Е. Данилов, А. Г. Залужный, Ю. Н. Зуев, А. Е. Карькин, В. Д. Пархоменко, В. В. Сагарадзе // ФММ.- 2016.- Том 117.- № 1.- С. 94-104.- DOI: 10.7868/S0015323016010022.

148. Арбузов, В. Л. Взаимодействие радиационных дефектов с примесями внедрения в ванадии [Текст] / В. Л. Арбузов, Б. Н. Гощицкий, С. Е. Данилов, В. М. Чернов // ВАНТ. Серия: Материаловедение и новые материалы.- 2016.- № 1(84).- С. 17-25.

149. Ваулин, А. А. Квазибинарные интерметаллиды (Lu,Gd)5Pd2: структурная аттестация и магнитные характеристики [Электронный ресурс] / А.А. Ваулин, Д.А. Шишкин, П.Б. Терентьев, Е.А. Шерстобитова, А.Ф. Губкин // Фундаментальные проблемы современного материаловедения.- 2016.- Том 13.- С. 43—48.

150. Surkova, T. P. Neutronographic characterization of II-VI cubic crystals highly doped by 3d-ions: on possible tendencies to structure rearrangements in the sphalerite crystal lattice [Текст] / T. P. Surkova, S. F. Dubinin, V. I. Maksimov, S. A. Lopez-Rivera // Physica status solidi (c).- 2016.- Vol. 13.- P. 456-460.- DOI: 10.1002/pssc.201510231.

151. Максимов, В. И. Неоднородно-искажённое состояние кристаллической структуры кубического кристалла Zn0.95Fe0.05Se [Текст] / В. И. Максимов, Т. П. Суркова, В. Д. Пархоменко, Е. Н. Юшкова // ФТТ.- 2016.- Том 58.- № 4, С. 633-641.

152. Ovsyannikov, S. V. Charge-ordering transition in iron oxide Fe4O5 involving competing dimer and trimer formation [Электронный ресурс] / Sergey V. Ovsyannikov, Maxim Bykov, Elena Bykova, Denis P. Kozlenko, Alexander A. Tsirlin, Alexander E. Karkin, Vladimir V. Shchennikov, Sergey E. Kichanov, Huiyang Gou, Artem M. Abakumov, Ricardo Egoavil, Johan Verbeeck, CatherineMcCammon, Vadim Dyadkin, Dmitry Chernyshov, Sander van Smaalen and Leonid S. Dubrovinsky // Nature Chemistry.- 2016.- PUBLISHED ONLINE.- DOI: 10.1038/NCHEM.2478.

153. Kellerman, D. G. Effect of vanadium doping on the magnetic properties of LiMnPO4 [Текст] / D. G. Kellerman, Yu. G. Chukalkin, N. I. Medvedeva, V. S. Gorshkov, and A. S. Semenova // Physica Status Solidi B.- 2016.- P. 1–11.- DOI 10.1002/pssb.201552682.

154. Хлебникова, Ю. В. Анализ кристаллографических закономерностей формирования структуры мартенситного пакета интерметаллидного соединения NiMn [Текст] / Ю. В. Хлебникова, Л. Ю. Егорова, Д. П. Родионов, Е. С. Белослудцева, В. А. Казанцев // Журнал Технической Физики.- 2016.- Том 86.- № 6.- С. 89-99.

155. Selezneva, N. V. Suppression and Inducement of the Charge_Density-Wave state in CrxTiSe2 [Текст] / N. V. Selezneva, E. M. Sherokalova, V. G. Pleshchev, V. A. Kazantsev, N. V. Baranov // Journal of Physics-Condensed Matter.- 2016.- Vol. 28.- Issue 31.- P. 1-8.- doi:10.1088/0953-8984/28/31/315401.

156. Pirogov, A. N. Polarization in RMnO3 multiferroics// Acta Cryst. B.- 2016.- Vol. 72.- P. 1-2.- DOI: 10.1107/S2052520616001062.

157. Zakharova, G. S. A new polymorph of NH4V3O7: Synthesis, structure, magnetic and electrochemical properties [Текст] / G .S. Zakharova, A. Ottmann, B. Ehrstein, A.P. Tyutyunnik, Q. Zhu, S. Lu, V. I. Voronin, A. N. Enyashin, R. Klingeler // Solid State Sciences.- 2016.- Vol. 61.- P. 225-231.

158. Маскаева, Л. Н. Наноструктурные пленки сульфида меди 9I): синтез, состав, морфология и структура [Текст] / Л. Н. Маскаева, И. А. Глухова, В. Ф. Марков, С. С. Туленин, В. И. Воронин // Журнал прикладной химии.- 2016.- Том 89.- № 12.- С.56-64.

Примечание: приведенный список призван максимально полно отразить научную активность сотрудников УНУ «НМК ИФМ УрО РАН». Большая часть этих работ выполнена непосредственно с использованием оборудования УНУ. Остальные исследования проведены или на установках Отдела радиационной физики и нейтронной спектроскопии, не включенных в состав УНУ, или «на выезде» в другие мировые нейтронные центры. Тематика перечисленных работ включает как исследования, проводившиеся по проектам «НМК ИФМ УрО РАН», так и исследования, выполненные в интересах других лабораторий и научных организаций в рамках научного сотрудничества.

СПИСОК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ СОТРУДНИКОВ НМК ИФМ УрО РАН

2011 г.

1. V. I. Voronin, G. Sh. Shekhtman, V. A. Blatov. High-temperature neutron diffraction study of structural features of КАЮ2 and analysis of conductivity paths with use of TOPOS program// ECNS-2011, Чехия, Прага, 17-22 июля, 2011. Тезисы докладов, с. 74.

2. В.Е.Федоров, А.Н.Пирогов, Ю.Н.Скрябин, С.Г.Богданов, В.Г.Макотченко, А.С.Назаров и др. Composites based on nanosized highly exfoliated graphite// 18 International conference on composite materials. Jeju Island, Korea, Aug. 21-26, 2011.

3. И.Ф.Бергер, В.И.Воронин, Б.Н.Гощицкий. Влияние облучения быстрыми нейтронами на сталь 40Х4Г18Ф после разной предварительной обработки// Межотраслевая научно-техн. конф. «Исследовательскому комплексу ИВВ-2М 45 лет», Заречный, 26-27 мая 2011. Тезисы докладов, Заречный: ОАО «ИРМ», 2011, с. 27.

4. В.И.Бобровский. Теория разрешения порошковых нейтронных дифрактометров и ее приложение для модернизации парка приборов на реакторе ИВВ-2М// Межотраслевая научно-техн. конф. «Исследовательскому комплексу ИВВ-2М 45 лет», Заречный, 26-27 мая 2011. Тезисы докладов, Заречный: ОАО «ИРМ», 2011, с. 56.

5. С.Г.Богданов. Малоугловое рассеяние нейтронов в исследованиях надатомной структуры вещества// Межотраслевая научно-техн. конф. «Исследовательскому комплексу ИВВ-2М 45 лет», Заречный, 26-27 мая 2011. Тезисы докладов, Заречный: ОАО «ИРМ», 2011, с. 54.

6. Э.З.Валиев, И.Ф.Бергер, В.И.Воронин, В.А.Казанцев. Влияние нейтронного облучения на магнитные и тепловые свойства ферромагнетика La(Feo.86Sio. 14)11. // Межотраслевая научно-техн. конф. «Исследовательскому комплексу ИВВ-2М 45 лет», Заречный, 26-27 мая 2011. Тезисы докладов, Заречный: ОАО «ИРМ», 2011, с. 22.

7. В.И.Воронин, И.Ф.Бергер, Б.Н.Гощицкий. Использование нейтронного дифрактометра высокого разрешения Д7А на реакторе ИВВ-2М для изучения структуры материалов в экстремальных условиях (температура, давление, облучение нейтронами, механическая нагрузка)// Межотраслевая научно-техн. конф. «Исследовательскому комплексу ИВВ-2М 45 лет», Заречный, 26-27 мая 2011. Тезисы докладов, Заречный: ОАО «ИРМ», 2011, с. 55.

8. С.Ф.Дубинин, В.И.Максимов, В.Д.Пархоменко. Нейтрон-дифракционные исследования протяженности наноискажений в кристаллической решетке низколегированного разбавленного магнитного полупроводника Zno.99Co0.01Se// Межотраслевая научно-техн. конф. «Исследовательскому комплексу ИВВ-2М 45 лет», Заречный, 26-27 мая 2011. Тезисы докладов, Заречный: ОАО «ИРМ», 2011, с. 24.

9. А.Ф.Губкин, П.Е.Терентьев, Е.А.Шерстобитова, А.В.Королев, А.Е.Теплых, Н.В.Баранов. Применение метода упругого рассеяния нейтронов для исследования магнитного состояния редкоземельных интерметаллидов RsPd2.// Межотраслевая научно-техн. конф. «Исследовательскому комплексу ИВВ-2М 45 лет», Заречный, 26-27 мая 2011. Тезисы докладов, Заречный: ОАО «ИРМ», 2011, с. 57.

10. В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, В.Д.Пархоменко. Нейтронографические исследования тонких особенностей кристаллической структуры полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI//}$, легированных магнитоактивными 3d-ионами// Межотраслевая научно-техн. конф. «Исследовательскому комплексу ИВВ-2М 45 лет», Заречный, 26-27 мая 2011. Тезисы докладов, Заречный: ОАО «ИРМ», 2011, с. 23.

11. В.Д.Пархоменко, С.Ф.Дубинин, В.И.Максимов. Структурное состояние радиационно-модифицированного монокристалла Ti50Ni47Fe3// Межотраслевая научно-техн. конф. «Исследовательскому комплексу ИВВ-2М 45 лет», Заречный, 26-27 мая 2011. Тезисы докладов, Заречный: ОАО «ИРМ», 2011, с. 22.

12. Ю.Н.Скрябин. Использование реактора ИВВ-2М в исследованиях конденсированного состояния// Межотраслевая научно-техн. конф. «Исследовательскому комплексу ИВВ-2М 45 лет», Заречный, 26-27 мая 2011. Тезисы докладов, Заречный: ОАО «ИРМ», 2011, с. 53.

13. Е.А.Шерстобитова, А.Ф.Губкин, А.Н.Пирогов, Н.В.Мушников. Нейтронографическое исследование влияния гидрирования на магнитные свойства и структуру соединений $ErFe_2H_{3.1}$// Межотраслевая научно-техн. конф. «Исследовательскому комплексу ИВВ-2М 45 лет», Заречный, 26-27 мая 2011. Тезисы докладов, Заречный: ОАО «ИРМ», 2011, с.26.

14. В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, В.Д.Пархоменко. Нейтронографические исследования наноне-однородностей кристаллической структуры полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$, легированных магнитоактивными 3d-ионами// Межд. научная школа для молодежи «Современная нейтронография: от перспективных материалов к нанотехнологиям», Дубна, 31 октября – 04 ноября, 2011 г. С. 41.

15. T.P.Surkova, S.F.Dubinin, V.I.Maksimov, M.Godlewski. Local nanodistortions of crystal lattice in diluted magnetic semiconductors Zn1-xCoxS and Zn1-xCoxSe (x=0.01). Uniwersytet Gdansky. The Third International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials. 17-22 July, 2011, Gdansk, Poland. IWASOM 3rd. Gdansk, 2011. P. 81.

16. T.P.Surkova, S.F.Dubinin, V.I.Maksimov, S.A.Lopez-Rivera. Neutron diffraction research of crystal lattice local nanodistortions in diluted magnetic semiconductors Zn1-xCoxS and Zn1-xCoxSe (x=0.01). Book of Abstracts II-VI 2011. 15th International Conference on II-VI Compounds. Mayan-Riviera, Mexico. 21-26 August 2011. P. 112.

17. V.V.Shchennikov, V.I. Voronin, I.F.Berger, Yu.N.Lopatin, M.A.Shvetsova, N.V.Morozova, I.V.Korobeynikov. Iron ores at high pressure// 23-d International Conference on High Pressure Science and Technology (AIRAPT-23), 2011, India, Mumbai, 2011, p.351.

18. V.I. Voronin, Г.Ш.Шехтман, Е.И.Лахно, И.Ф.Бергер, Т.В.Ярославцева, Е.И.Бурмакин, Кристаллическая структура низкотемпературной модификации моноалюмината рубидия// XIV Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-14), 2011, НИИ ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, т.2, с. 6-8.

19. V.V.Shchennikov, V.I. Voronin, I.F.Berger, Yu.N.Lopatin, M.A.Shvetsova, N.V.Morozova. Pressure testing of iron ores // 12-th International Simposium on Physics of Materials (ISPMA 12), 2011, Czech Republic, Prague, 2011, p. 142.

20. В.В.Щенников, В.И. Воронин, И.Ф.Бергер, Ю.В.Лопатин, И.В.Коробейников, М.А.Швецова. Исследование руд железа под высоким давлением// XLIX Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс», 2011. Физика, г. Новосибирск, 2011 года, стр.350.

21. В.И. Воронин, В.Г.Кулеев, Т.П.Царькова, А.П.Ничипурук. Возникновение больших остаточных напряжений в ферромагнитных сталях в результате их пластического растяжения как причина больших скачков величин их магнитных параметров// Научная сессия ИФМ УрО РАН по итогам 2010 г., 2011. ИФМ УрО РАН, Екатеринбург, с.38.

22. В.И. Воронин, И.Ф.Бергер, В.В.Сагарадзе, Б.Н.Гощицкий, Термически и радиационно-индуцированные структурные изменения в модельных и конструкционных сталях: сравнительное исследование дифракционными методами// IX Международный Уральский Семинар «Радиационная физика металлов и сплавов», 2011. Снежинск, 2011 г. Кыштым, Россия, с.32.

23. В.А.Шабашов, С.В.Борисов, В.В.Сагарадзе, В.И. Воронин, А.В.Литвинов, А.Е.Заматовский, К.А.Ляшков, Н.Ф.Вильданова, Формирование структуры в азотированных ионно-плазменным методом Fe-Cr сплавах при интенсивной пластической деформации// IX Международный Уральский Семинар «Радиационная физика металлов и сплавов», 2011, Снежинск, 2011 г. Кыштым, Россия, с.94-95.

24. Форостяная Н.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., В.И. Воронин, Гетероструктуры PbS/CdS, VIII Национальная конференция "Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные Технологии" РСНЭ-НБИК 2011. ИК РАН, Москва. 2011. С.220.

25. Волегова Е.И., Бузлуков А.Л., Геращенко А.П., Арапова И.Ю., Бурмакин Е.И., Шехтман Г.Ш., В.И. Воронин, Динамика катионов Rb+ в твёрдых растворах на основе RbAlO2// 7 российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики», Санкт-Петербург, 2011, с.81.

26. A.F.Gubkin, P.E.Terentev, E.A.Sherstobitova, A.V.Korolev, A.E.Teplykh, N.V.Baranov Frustrated magnetic states in rare-earth intermetallic compounds R5Pd2. Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2011), 2011.

27. О.А.Голосов, М.С.Лютикова, В.Б. Семериков, С.А. Аверин, В.Л.Панченко, В.В. Шушлебин, В.Е. Калачиков, В.В. Бедин, А.Е. Теплых, С.Г. Богданов, В.В. Попов. Г.А. Биржевой. Обзор результатов исследований дисперсионного (U-Mo)/Al топлива, облученного в реакторе ИВВ-2М до различных уровней выгорания // Межотраслевая научно-техн. конф. «Исследовательскому комплексу ИВВ-2М 45 лет», Заречный, 26-27 мая 2011. Тезисы докладов, Заречный: ОАО «ИРМ», 2011, с.33.

28. A.N. Pirogov, Yu. G. Chukalkin, A. E. Teplykh, D. G. Kellerman Magnetic ordering of LiMn2O4 in structural ordered and disodered states. Korea-Japan meeting "Neutron diffraction on Litium insertion matherials". 14 April 2011. Daejeon, Korea, p, 44.

29. Арбузов В.Л., Гощицкий Б.Н., Данилов С.Е., Зуев Ю.Н., Карькин А.Е., Сагарадзе В.В. Влияние водорода и низкотемпературных нейтронного и электронного облучений на радиационную повреждаемость аустенитной стали// Тезисы Девятого международного Уральского семинара «Радиационная физика металлов и сплавов», Кыштым, Россия, ИФМ УрО РАН, 2011, с. 113.

30. В.И.Бобровский. Нейтронографическое изучение микро- и макронапряжений в конструк-ционных стареющих сплавах для атомной энергетики после термического

и радиационного воздействий// Тезисы Девятого международного Уральского семинара «Радиационная физика металлов и сплавов», Кыштым, Россия, ИФМ УрО РАН, 2011, с. 113.

2012 г.

31. В.И.Бобровский. Нейтронные исследования на реакторе ИВВ-2М// Тезисы XXII Международного совещания и Международной молодежной конференции «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния» (РНИКС-2012), Гатчина, ФГБУ ПИЯФ, 2012 г., с.82.

32. В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, Т.П.Суркова. Локальная нестабильность кристаллической решётки полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$:*M* (*M*=3*d*- ион) в модификации сфалерита// Тезисы XXII Международного совещания и Международной молодежной конференции «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния» (РНИКС-2012), Гатчина, ФГБУ ПИЯФ, 2012 г., с.19.

33. В.И.Воронин, В.А.Блатов, Г.Ш.Шехтман.Анализ путей проводимости катионов K в $KFeO_2$ с помощью программы TOPOS на основе кристаллографических данных в широком температурном интервале// Тезисы XXII Международного совещания и Международной молодежной конференции «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния» (РНИКС-2012), Гатчина, ФГБУ ПИЯФ, 2012 г., с.20.

34. В.И.Воронин, И.Ф.Бергер, А.В.Козлов. Исследование структурного состояния тепловыделяющих сборок, эксплуатировавшихся в реакторе БН-600, методом нейтронной дифракции// Тезисы XXII Международного совещания и Международной молодежной конференции «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния» (РНИКС-2012), Гатчина, ФГБУ ПИЯФ, 2012 г., с.119.

35. А.Ф. Губкин, Е.А. Шерстобитова, П.Б. Терентьев, Андреас Хоссер, Н. В. Баранов. Метастабильные магнитные состояния стекольного типа и ближний магнитный порядок в редкоземельных интерметаллидах R_5Pd_2// Тезисы XXII Международного совещания и Международной молодежной конференции «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния» (РНИКС-2012), Гатчина, ФГБУ ПИЯФ, 2012 г., с.59.

36. Э.З. Валиев. Моделирование магнитных и магнитокалорических свойств гидридов соединения $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$ приложением отрицательного давления// Тезисы XXII Международного совещания и Международной молодежной конференции «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния» (РНИКС-2012), Гатчина, ФГБУ ПИЯФ, 2012 г., с.117.

37. Э.З.Валиев. Влияние всестороннего давления на магнитные и решеточные свойства ферромагнетика $La(Fe_{0.86}Si_{0.14})_{13}$// Тезисы XXII Международного совещания и Международной молодежной конференции «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния» (РНИКС-2012), Гатчина, ФГБУ ПИЯФ, 2012 г., с.118.

38. С.Ф.Дубинин. Структурные деформации в системе метастабильных кубических соединений $Ni_xZn_{1-x}O$ ($0.01<x<0.4$)// Тезисы XXII Международного совещания и Международной молодежной конференции «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния» (РНИКС-2012), Гатчина, ФГБУ ПИЯФ, 2012 г., с.15.

39. А.Н.Пирогов. Магнитные фазовые переходы в системе соединений $Tb_{1-x}Er_xNi_5$// Тезисы XXII Международного совещания и Международной молодежной конференции «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния» (РНИКС-2012), Гатчина, ФГБУ ПИЯФ, 2012 г., с.95.

40. Е.А.Шерстобитова, В.И.Воронин, В.А.Блатов, Г.Ш.Шехтман. Литий-катионная проводимость и кристаллическая структура дифосфата лития $Li_4P_2O_7$// Тезисы XXII Международного совещания и Международной молодежной конференции «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния» (РНИКС-2012), Гатчина, ФГБУ ПИЯФ, 2012 г., с.147.

41. С.Г.Богданов, Б.Н.Гощицкий, В.Д.Пархоменко, В.М.Чернов. Надатомная структура образцов сталей ЧС-139 и ЭК-181, облученных быстрыми нейтронами// Тезисы XXII Международного совещания и Международной молодежной конференции «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния» (РНИКС-2012), Гатчина, ФГБУ ПИЯФ, 2012 г., с.116.

42. А.П.Вохмянин, А.Н.Пирогов, D.Maji. Магнитная структура соединения Nd_5Ge_3// Тезисы XXII Международного совещания и Международной молодежной конференции «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния» (РНИКС-2012), Гатчина, ФГБУ ПИЯФ, 2012 г., с.120.

43. А.П.Носов, С.Г.Богданов, А.Н.Пирогов, А.Е.Теплых, В.И.Осотов, Т.С.Карпова, Е.В.Владимирова, В.Г.Васильев. Структурные и магнитные параметры композита $0.3(NiFe_2O_4)+0.7(BaTiO_3)$»// Сборник трудов XXII Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах», Астрахань, Астраханский государственный университет. Издательский дом «Астраханский университет», 2012, с.614-616.

44. V.E.Fedorov, A.N.Pirogov, Y.N.Skryabin, A.E.Teplykh, V.G.Makotchenko, E.D.Grayfer, S.J.Kim. Composites based on nanosized highly exfoliated graphite// Book of Abstracts of the ECCM15 - 15th European conference on composite materials, Venice, Italy, June 2012, p. 1-5, ID-456.

45. В.И.Воронин, Е.А.Шерстобитова, В.А.Блатов, Г.Ш.Шехтман, Н.Н.Баталов. Литий-катионная проводимость и кристаллическая структура дифосфата лития $Li_4P_2O_7$// Материалы XII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», Краснодарский университет, 2012, с. 227.

46. В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, В.Д. Пархоменко. Основные тенденции формирования наноискажений кристаллической решётки в системе твёрдых растворов $ZnS_{1-x}Se_x$ ($0 \le x \le 1$), легированных малым количеством ионов железа// Тезисы 46-ой Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния, Гатчина, ФГБУ ПИЯФ, 2012г., с.75.

47. В.И. Максимов, В.Д. Пархоменко. Нейтронографические установки реактора ИВВ-2М (г. Заречный)// Тезисы XIII Всероссийской молодежной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-XIII), Екатеринбург, с.21.

48. В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П.Суркова, В.Д.Пархоменко. Локальная нестабильность кристаллической решётки в системе твёрдых растворов разбавленных магнитных полупроводников ZnS1-xSex:Fe (x=0; 0,2; 1). Сборник трудов XIX Уральской международной зимней школы по физике полупроводников, 20-25 февраля 2012г., Екатеринбург-2012. NN 12.

49. В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П.Суркова, В.Д.Пархоменко. Типы локальных искажений кристаллической структуры сфалерита в разбавленных магнитных полупроводниках на основе ZnSe, формируемые магнитоактивными 3d- ионами. Сборник трудов XIX Уральской международной зимней школы по физике полупроводников, 20-25 февраля 2012г., Екатеринбург-2012. NN 12.

50. 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 ZnSxSe1-x: Fe (0≤x≤1). Информационная школа молодого ученого II.: сб. научных трудов / ЦНБ УрО РАН; отв. ред. П. П. Трескова; сост. О. А. Оганова. Екатеринбург, 2012. С. 215-226.

51. А.Г.Кучин, Е.В.Белозеров, Г.М.Макарова, А.В.Королев, В.И. Воронин, И.Ф.Бергер, С.П.Платонов, А.С.Волегов, Магнитные свойства соединений Tm2Fe17+// V Байкальской международной конференции «Магнитные материалы.Новые технологии», pp. 43 (2012), Иркутск, ВСГАО, 2012, с. 43.

52. А.И.Меренцов, Н.В.Селезнева, А.Н.Титов, И.Ф.Бергер, В.И. Воронин, Кристаллическая структура материалов CrxTleSe2// XIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-13), 2012, ИФМ УрО РАН, Екатеринбург, с.61.

53. В.И.Воронин, Природа высокой проводимости в KAlO2: высокотемпературная нейтронография и уникальный метод построения каналов проводимости// Научная сессия ИФМ УрО РАН по итогам 2012, ИФМ УрО, Екатеринбург, 2012, с.28.

54. Э.З.Валиев, В.И. Воронин, И.Ф.Бергер, В.А.Глазков, А.А.Калоян, К.М.Подурец. Влияние всестороннего давления на магнитные и решеточные свойства ферромагнетика La(Fe0.86Si0.14)13// Тезисы XXII Международного совещания и Международной молодежной конференции «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния» (РНИКС-2012), Гатчина, ФГБУ ПИЯФ, 2012 г., с.118.

55. А.Е.Теплых, Ю.Г.Чукалкин, А.Н.Пирогов, Н.В.Кудреватых Структурные изменения при отжиге радиационно-аморфизованных сплавов R12Fe82B6 (R=Nd,Er) Тезисы XXII Международного совещания и Международной молодежной конференции «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния» (РНИКС-2012), Гатчина, ФГБУ ПИЯФ, 2012 г., стр. 145.

2013 г.

56. A.N. Pirogov, S. G. Bogdanov, E.Z. Valiev, A. E. Teplykh, V. E. Fedorov, Yong Choi. Small angle neutron scattering on porous materials.Program and abstracts// Spring meeting of Korea Institute of Surface Engineering**,** Seoul, Republic Korea, The Korea Institute of Surface Engineering, 2013, p. 45.

57. A.Kozlov, M. Evseev, I. Pornykh, N. Glushkova, S. Bogdanov, V. Voronin, I. Berger, A. Pirogov. Study of irradiated steel by means of neutron diffraction// Program and abstracts. 2013 Fall Conference of Korean Institute of Metals and Materials, Seoul, Republic Korea, Korean Institute of Metals and Materials, 2013, p. 99.

58. Э.З. Валиев, И.Ф. Бергер, В.И. Воронин. Влияние положительного и отрицательного давления на магнитные и решеточные свойства ферромагнетика $La(Fe,Si)_{13}$// Тезисы

Десятого международного Уральского семинара «Радиационная физика металлов и сплавов», Кыштым, Россия, ИФМ УрО РАН, 2013, с. 86.

59. Э.З. Валиев, А.Е. Теплых, Ю.Г. Чукалкин, С.Г. Богданов, Н.В. Кудреватых, А.Н.Пирогов. Радиационно-аморфизованное состояние быстрозакаленных сплавов $R_2Fe_{14}B$// Тезисы Десятого международного Уральского семинара «Радиационная физика металлов и сплавов», Кыштым, Россия, ИФМ УрО РАН, 2013, с. 98.

60. С.Г. Богданов, Б.Н. Гощицкий, В.Д. Пархоменко. Субструктура никеля, облученного быстрыми нейтронами, по данным малоуглового рассеяния нейтронов// Тезисы VII Всероссийской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов» ФСМиС-VII, УрФУ, г. Екатеринбург, 2013 г., с. 122.

61. Tatiana P. Surkova, Veniamin I. Maksimov, Sergey F. Dubinin, and Marek Godlewski. Nanoscale Inhomogeneities Formed in the Sphalerite Structure of Diluted Magnetic Semiconductors ZnSxSe1-x:M (M= 3d- ions) Bulk Crystals// Book of Abstracts. 42nd "Jaszowiec" International School and Conference on Physics of Semiconductors, Warsaw, Poland, Institute of Physics of the PAS , 2013, p. ThP 55.

62. Т.П. Суркова, В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин. Локальные неоднородности и тенденции к упорядочениям в кристаллической структуре объёмных кристаллов разбавленных магнитных полупроводников $Zn_{1-x}Cr_xSe$ ($0 < x < 0.045$)// Тезисы XI Российской конференции по физике полупроводников, С.-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2013 г., с. 331.

63. E. Sherstobitova, V. Voronin, V. Blatovand, G. .Shekhtman. Crystal structure transition and cation conductivity in $Li_4P_2O_7$ polymorph// Book of Abstracts. International Conference on Neutron Scattering, ICNS, Edinburgh, UK, 2013, p. 9.

64. P. Terent'ev, A. Gubkin, E. Sherstobitova, A.Hoser, S.Belyaeva and N Baranov. Field-induced changes in the magnetic state and crystal structure of Ho_5Pd_2magnetocaloric compound// Book of Abstracts. International Conference on Neutron Scattering, Edinburgh, ICNS, UK, 2013, p.11.

65. A.F. Gubkin, E M Sherokalova, N V Selezneva, L. Keller, N.V. Baranov. Impact of sulfur substitution on magnetic order in quasi-two-dimensional $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$ intercalated compounds// Book of Abstracts. International Conference on Neutron Scattering, Edinburgh, ICNS, UK, 2013, p. 172.

66. Pirogov, Y. Chukalkin, S. Bogdanov, N. Kudrevatykh, A. Gubkin, A. Teplykh. Irradiated-amorphous state of rapidly quenched alloys $R_2Fe_{14}B$ (R=Nd, Er)// Book of Abstracts. International Conference on Neutron Scattering, Edinburgh, ICNS, UK, 2013, p.025.

67. Губкин А.Ф., Шерстобитова Е.А., Селезнева Н.В., Баранов Н.В. Возможности метода порошковой дифракции нейтронов для исследования особенностей кристаллической структуры и магнитных явлений// Тезисы XIV Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-14), Екатеринбург, 2013, ИФМ УрО РАН, т.1, с.46.

68. Шерстобитова Е.А. Проскурнина Н.В. Анализ путей миграции проводящих катионов Li^+ в дифосфате лития// Тезисы XIV Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФК. С-14), Екатеринбург, 2013, ИФМ УрО РАН, т.1, с. 160.

69. Е.М. Шерокалова, А.Ф. Губкин, А.В. Прошкин, Н.В. Селезнева, L. Keller. Магнитная фазовая диаграмма и магнитная структура соединения $Fe_{0.5}TiS_2$// Тезисы XVI Международного симпозиума “ Упорядочение в минералах и сплавах”, г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе, 2013, с. 99.

70. N. V. Baranov, E. M. Sherokalova, N. V. Selezneva, E. P. Proskurina, A.V. Proshkin, A.F. Gubkin, A. S. Volegov. Magnetic state, electricalresistivity and magnetization processes in Fe interacalated compounds $Fe_xTi(S,Se)_2$// Book of Abstracts. V Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism": Nanomagnetism, EASTMAG-2013, г. Владивосток, 2013, p. 159.

71. И.Ф. Бергер, В.И.Воронин, Б.Н. Гощицкий, М.В. Леонтьева-Смирнова, В.М. Чернов. Влияние термообработки на структурное состояние ферритно-мартенситных сталей эк-181 и чс-139 (нейтронографическое исследование)// Тезисы Десятого международного Уральского семинара «Радиационная физика металлов и сплавов», Кыштым, Россия, ИФМ УрО РАН, 2013, с. 42.

72. И.Ф. Бергер, В.И.Воронин, Б.Н. Гощицкий, М.В. Леонтьева-Смирнова, В.М. Чернов. Влияние облучения быстрыми нейтронами на структурное состояние ферритно-мартенситных сталей ЭК-181 и ЧС-139 после различных термообработок (нейтронографическое исследование)// Тезисы Десятого международного Уральского семинара «Радиационная физика металлов и сплавов», Кыштым, Россия, ИФМ УрО РАН, 2013, с. 41.

73. В.Л. Арбузов, Б.Н. Гощицкий, С.Е. Данилов, А.Е. Карькин, В.И.Воронин, В.В. Сагарадзе. Радиационно-индуцированные процессы в сплавах Fe-Ni-Tic различной микроструктурой при нейтронном и электронном облучениях// Тезисы Десятого международного Уральского семинара «Радиационная физика металлов и сплавов», Кыштым, Россия, ИФМ УрО РАН, 2013, с. 6.

74. В.И.Воронин. Природа высокой проводимости в $KAlO_2$: высокотемпературная нейтронография и уникальный метод построения каналов проводимости// Тезисы Научной сессии ИФМ УрО РАН по итогам 2012 г., Екатеринбург, ИФМ УрО РАН, с.28.

75. A.G. Kuchin, A.M. Gabay, G.M. Makarova, I.F. Berger, S.P. Platonov, A.S. Volegov, V.I.Voronin. Magnetic phase diagrams of $Tm_2Fe_{17-x}Mn_x$ and $Tm_2Fe_{17+\delta}$ systems// Book of Abstracts of the Vth Euro-AsianSymposium “Trends in MAGnetism”: Nanomagnetism, Vladivostok, Russia, ДФУ, 2013, p.253.

76. А.Г. Кучин, С.П. Платонов, А.С. Волегов, А.В. Королёв, И.Ф. Бергер, В.И.Воронин, Л.В. Елохина, Г.М. Макарова, Е.В. Белозёров. Магнитные и структурные свойства сплава Tm_2Fe_{17} вблизи стехиометрического состава// Тезисы VII Всероссийской научно-практической конференции «Физические свойства металлов и сплавов», Екатеринбург, УрФУ, 2013 г., с. 37.

77. А.Г. Кучин, С.П. Платонов, А.М. Габай, Г.М. Макарова, И.Ф. Бергер, В.И.Воронин, А.С. Волегов. Магнитная фазовая диаграмма системы $Tm_2Fe_{17-x}Mn_x$// Тезисы XIV Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества, Екатеринбург, ИФМ, 2013 г., с. 60.

78. Бергер И.Ф., Воронин В.И., Проскурнина Н.В., Гощицкий Б.Н., Сагарадзе В.В. Изучение внутренних микронапряжений в объеме образца стали 40Х4Г18Ф2 после старения и облучения быстрыми нейтронами методом нейтронной дифракции// Тезисы

Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», Екатеринбург, ИФМ УрО РАН, 2013, с. 212.

79. Бергер И.Ф., Воронин В.И., Проскурнина Н.В., Гощицкий Б.Н., Сагарадзе В.В. Изучение внутренних микронапряжений в объеме образца стали Н26Х5Т3 после старения и облучения быстрыми нейтронами методом нейтронной дифракции// Тезисы VII Всероссийской научно-практической конференции «Физические свойства металлов и сплавов», Екатеринбург, УрФУ, 2013, с. 116.

80. В.И.Воронин, В.А.Блатов, Г.Ш.Шехтман. Высокотемпературная нейтронография высокого разрешения и анализ экспериментальных данных с использованием программного комплекса TOPOS: новый подход к решению суперионной проводимости твёрдых электролитов// Тезисы XVI Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, Екатеринбург, УрФУ, 2013, т.2, с.32.

81. Н.В.Проскурнина, И.Ф.Бергер, В.И.Воронин, В.А.Блатов, Г.Ш.Шехтман. Исследование структурных особенностей и электропроводности $RbMO_2$ (M = Al, Ga, Fe) в широком интервале температур// Тезисы XVI Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, Екатеринбург, УрФУ, 2013, т.2, с.33.

82. В.Д. Пархоменко, С.Г. Богданов, Б.Н. Гощицкий, В.М. Чернов. Надатомная структура образцов сталей ЧС-139 и ЭК-181, облученных быстрыми нейтронами// Тезисы Десятого международного Уральского семинара «Радиационная физика металлов и сплавов», Кыштым, Россия, ИФМ УрО РАН, 2013, с. 57.

2014 г.

83. В. И.Бобровский. Проблемы описания разрешения нейтронных дифрактометров// Совещание и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах (РНСИ-КС-2014), 27-31 октября 2014 г., Санкт-Петербург, Сборник Тезисов, с. 115.

84. А.Н.Пирогов, А.Е.Теплых, Е.Г.Герасимов, А.С.Волегов. Магнитные структуры соединений $Tb(Mn_{1-x}Ni_x)_2Si_2$// Совещание и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах (РНСИ-КС-2014), 27-31 октября 2014 г., Санкт-Петербург, Сборник Тезисов, с. 28.

85. В.Д.Пархоменко, В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, Т.П.Суркова. Деформированные состояния кристаллической решетки в кубическом кристалле $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$// Совещание и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах (РНСИ-КС-2014), 27-31 октября 2014 г., Санкт-Петербург, Сборник Тезисов, с. 147.

86. В.И.Максимов, С.Ф.Дубинин, Т.П.Суркова. Сверхструктуры атомных смещений в кубических кристаллах $A^{II}B^{VI}$ с повышенным уровнем легирования ионами Ni и V// Совещание и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах (РНСИ-КС-2014), 27-31 октября 2014 г., Санкт-Петербург, Сборник Тезисов, с. 10.

87. Э.З.Валиев, А.Е.Теплых. Магнитообъемные эффекты и влияние давления на магнитные свойства в соединениях $Ho(Co_{0.9}Ga_{0.1})_2$// Совещание и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах (РНСИ-КС-2014), 27-31 октября 2014 г., Санкт-Петербург, Сборник Тезисов, с. 118.

88. В.И.Воронин, И.Ф.Бергер, Н.В.Проскурнина, Г.Ш.Шехтман, В.А.Блатов. Высокотемпературная нейтронография и анализ методом тайлинга геометрических особенностей структуры соединений $RbMO_2$ (M=Al, Ga, Fe): корреляция структура – проводимость// Совещание и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах (РНСИ-КС-2014), 27-31 октября 2014 г., Санкт-Петербург, Сборник Тезисов, с. 119.

89. В.И.Воронин, И.Ф.Бергер, Э.З.Валиев. Расчет плотности дислокаций холоднодеформированной меди из дифракционных нейтронографических данных// Совещание и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах (РНСИ-КС-2014), 27-31 октября 2014 г., Санкт-Петербург, Сборник Тезисов, с. 120.

90. В.И.Воронин, И.Ф.Бергер, Э.З.Валиев, Б.Н.Гощицкий. Влияние облучения быстрыми нейтронами на структуру Cr-Ni-Mn-Ti аустенитной стали после холодной пластической деформации// Совещание и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах (РНСИ-КС-2014), 27-31 октября 2014 г., Санкт-Петербург, Сборник Тезисов, с. 121.

91. Т.П. Суркова, В.И. Максимов, С.Ф.Дубинин. Дестабилизирующие факторы и формирующиеся сверхструктуры в кристаллической решётке высоколегированного кубического кристалла $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$. // XX уральская международная школа по физике полупроводников, г.Новоуральск, 17-22 февраля 2014 г.

92. Tatiana P. Surkova, Veniamin I. Maksimov, Sergey F. Dubinin, and Marek Godlewski. Destabilizing factors and forming superstructures in the crystal lattice of highly doped $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ and $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ cubic crystals. // 43rd "Jaszowiec" International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Wisla, Poland, June 7th-12th, 2014. P.56.

93. S.G. Bogdanov, A.E. Teplykh, V.E. Fedorov, N.G. Naumov, E.G. Gerasimov, A.V. Korolev, B.J. Cambell, A.N. Pirogov. Structure and Magnetic Properties of Multilayer Graphene and 3d-Transition Metal Nanocomposites// XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), July 13-18 2014, Lomonosov Moscow State University, Abstracts, p. 541.

94. В.И.Воронин, Н.В.Проскурнина, И.Ф.Бергер, Б.Н.Гощицкий, М.В.Леонтьева-Смирнова, В.М.Чернов. Влияние термообработки и облучения быстрыми нейтронами на структурное состояние ферритно-мартенситных сталей ЭК-181 и ЧС-139 (Нейтронографическое исследование)//Всероссийская научно-техническая конференция «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2014), г. Звенигород, ФГУП пансионат с лечением «Звенигородский», 7-9 октября 2014 г., Сборник Тезисов, с.48.

95. В.Л.Арбузов, В.И.Воронин, Б.Н.Гощицкий, С.Е.Данилов, В.А.Казанцев, Н.В.Катаева, В.В.Сагарадзе, В.М.Чернов, М.В.Леонтьева-Смирнова. Особенности структурно-фазовых состояний и физических свойств ферритно-мартенситной стали ЭК-181 после различных термообработок// Всероссийская научно-техническая конференция

«Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2014), г. Звенигород, ФГУП пансионат с лечением «Звенигородский», 7-9 октября 2014 г., Сборник Тезисов, с.113.

96. Nosov A.P., Semkin M.A., Teplykh A.E., Bogdanov S.G., Urusova N.V., Pirogov A.N., Structure and magnetic parameters of composite multiferroics x(MFe2O4) + (1-x)BaTiO3, Moscow International Simposium on Magnetism, Book of abstract MISM, Moscow, 2014, p 265 (ISBN 978-5-91978-025-0).

97. S. Lee, A. Teplykh, N. Urusova, M. Semkin, A. Semenova, D. Kellerman, S. Bogdanov, Yu. Chukalkin, Yu. Skryabin, A. Nosov, A. Pirogov, Magnetic state of LiMPO4 type compounds // Novel Trends in Physics of Ferroics (NTPF 2014), St. Petersburg. Russia, July 4-6, 2014. p.33.

98. Vladimir Fedorov, Savva Bogdanov, Alexander Teplykh, Nikoly Naumov, Evgeny Gerasimov, Alexander Korolev, Pavel Terentev, Alexander Pirogov, Branton Campbell. Structures and Magnetic States of Nanocomposites Formed from Multi-layered Graphene and 3d-Transition-Metals // 2014 International Conference on Nanoscience + Technology (ICN+T 2014), July 20, 2014 Abstract 310

2015 г.

99. М.А.Сёмкин, Н.В.Урусова, К.-Я.Чой, Х.Сим, Дж.-Г.Пак, Ю.А.Барыкина, Д.Г.Келлерман, А.Н.Пирогов. Магнитные свойства монокристалла $LiMnPO_4$ // Тезисы XVI Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-16), Россия, Екатеринбург, 2015, С. 53.

100. Н.В.Урусова, А.Н.Пирогов, Д.Г.Келлерман, Ю.А.Барыкина, А.Е.Теплых, М.А.Семкин. Структурные и магнитные свойства соединений $LiMPO_4$ (M = Fe, Mn, Ni, Co) //Тезисы Международной конференции, посвященной 80-летию чл.-кор. РАН И. К. Камилова «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Россия, Челябинск, 2015, С. 77.

101. M.A.Semkin, A.N.Pirogov, S.Lee. Magnetic ordering in multiferroic $0.9(BiFeO_3)+0.1(BaTiO_3)$ from 300K to 1000K // Тезисы Международной конференции, посвященной 80-летию чл.-кор. РАН И. К. Камилова «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Россия, Челябинск, 2015, С. 66.

102. Tatiana P. Surkova, Veniamin I. Maksimov, and Marek Godlewski. Imperfect structure state and superstructures formed in Zn0.95Fe0.05Se DMS cubic crystal. Book of Abstracts of the 44^{th} "Jaszowiec" 2015 International School & Conference on the Physics of semiconductors, Poland, Warsaw, 2015. P.207.

103. T.Surkova, V.Maksimov, S.Dubinin, S.A.Lopez-Rivera. Neutronographic characterization of II-VI cubic crystals highly doped by 3d- ions: on possible tendencies to structure rearrangements in the sphalerite crystal lattice. Book of Abstracts of the II-VI 2015 17^{th} International Conference on II-VI Compounds and Related Materials, France, Paris, 2015. P.284.

104. Т.П. Суркова, В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин. Неоднородно-искажённое состояние структуры сфалерита при повышенном содержании 3d- примеси в кристаллах AIIBVI. Тезисы докладов XII Российской конференции по физике полупроводников, Россия, Москва, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 2015. С.214.

105. Воронин В.И., Валиев Э.З, Бергер И.Ф, Гощицкий Б.Н, Сагарадзе В.В, Проскурнина Н.В. «Нейтронографический анализ структуры Cr-Ni-Mo-Ti аустенитной стали после

холодной пластической деформации и облучения быстрыми нейтронами». Тезисы Научного семинара «Материалы активных зон реакторов на быстрых нейтронах», Россия, Алушта, 2015, С.56.

106. Э.З. Валиев, В.И. Воронин, И.Ф. Бергер, Б.Н. Гощицкий, В.В. Сагарадзе, Изучение дислокационной структуры Cr-Ni-Mo-Ti аустенитной стали после холодной пластической деформации и облучения быстрыми методом нейтронной дифракции// Тезисы Одиннадцатого Международного Уральского Семинара "Радиационная физика металлов и сплавов», Россия, Кыштым 2015, С.92.

107. В.И. Воронин, И.Ф. Бергер, Э.З. Валиев, А.В. Козлов, Изучение структуры ТВЭЛов реактора БН-600 методом нейтронной дифракции// Тезисы Одиннадцатого Международного Уральского Семинара "Радиационная физика металлов и сплавов», Россия, Кыштым 2015, С.35.

108. В.И.Бобровский. Проблемы описания разрешения нейтронных дифрактометров// Тезисы Одиннадцатого Международного Уральского Семинара "Радиационная физика металлов и сплавов», Россия, Кыштым 2015, С.62.

109. В.Л.Арбузов, Б.Н.Гощицкий, С.Е.Данилов, А.Е.Карькин, В.Д.Пархоменко, В.В.Сагарадзе. Накопление и отжиг радиационных дефектов в аустенитной стали 16Cr15Ni3Mo1Ti при низкотемпературном нейтронном и электронном облучении// Тезисы Одиннадцатого Международного Уральского Семинара "Радиационная физика металлов и сплавов», Россия, Кыштым 2015, С.32.

110. А.А. Ваулин, Е.А. Шерстобитова, А.Ф. Губкин. Стекольное магнитное состояние и магнитокалорический эффект в соединении Er_5Pd_2. Тезисы Всероссийской конференции ВНКСФ-2015, Россия, Омск, 2015, С. 256.

111. I. V. Korobeinikov, N. V. Morozova, S. V. Ovsyannikov, L. Lukyanova, A. Manakov, A. Likhacheva, A. Ancharov, A. Vokhmyanin, I. Berger, O. Usov, V. Kutasov, V. A. Kulbachinskii, T. Okada, V. V. Shchennikov. "Thermoelectric and structural properties of (Bi,Sb)2(Te,Se)3 thermoelectrics under pressure". Стендовый доклад на конференции (Joint AIRAPT-25 & EHPRG-53 International Conference on High Pressure Science and Technology, 2015).

112. В.Д. Пархоменко, С.Г. Богданов, Б.Н. Гощицкий. Надатомная структура ферритно-мартенситных сталей ЧС139 и ЭК181, облученных в реакторе БН-600// Тезисы Одиннадцатого Международного Уральского Семинара "Радиационная физика металлов и сплавов», Россия, Кыштым 2015, С.54.

2016 г.

113. Бобровский В.И., Гощицкий Б.Н., Пархоменко В.Д., Скрябин Ю.Н. Нейтронный материаловедческий комплекс ИФМ УрО РАН на реакторе ИВВ-2М// Тезисы Научно-Технической Конференции «Институту Реакторных Материалов 50 Лет», Заречный, 16-20 мая 2016 года. АО «ИРМ», Екатеринбург, С. 14-16.

114. В.И.Максимов, В.Д.Пархоменко, Е.Н.Юшкова. Нейтронографические исследования монокристаллов на реакторе ИВВ-2М: методика, проблемы, перспективы// Тезисы Научно-Технической Конференции «Институту Реакторных Материалов 50 Лет», Заречный, 16-20 мая 2016 года. АО «ИРМ», Екатеринбург, 2016, С.74-75.

115. Ю.Г.Чукалкин, Б.Н.Гощицкий, А.Е.Теплых. Влияние облучения быстрыми нейтронами на магнитные оксиды// Тезисы Научно-Технической Конференции

«Институту Реакторных Материалов 50 Лет», Заречный, 16-20 мая 2016 года. АО «ИРМ», Екатеринбург, 2016, С.59-61.

116. Валиев Э.З., Воронин В.И., Богданов С.Г., Бергер И.Ф., Гощицкий Б.Н. Нейтрон-дифракционное исследование структуры дефектов в облученных реакторных сталях// Тезисы Научно-Технической Конференции «Институту Реакторных Материалов 50 Лет», Заречный, 16-20 мая 2016 года. АО «ИРМ», Екатеринбург, 2016, С.45-46.

117. Пархоменко В.Д., Гощицкий Б.Н. Криогенные облучения на реакторе ИВВ-2М// Тезисы Научно-Технической Конференции «Институту Реакторных Материалов 50 Лет», Заречный, 16-20 мая 2016 года. АО «ИРМ», Екатеринбург, 2016, С. 17.

118. Губкин А.Ф., Ваулин А.А., Баранов Н.В., Чиркова А. Ближний магнитный порядок и магнитотепловые свойства бинарных редкоземельных интерметаллидах R5Pd2// Тезисы Научно-Технической Конференции «Институту Реакторных Материалов 50 Лет», Заречный, 16-20 мая 2016 года. АО «ИРМ», Екатеринбург, 2016, С. 47-48.

119. Пирогов А. Н., Теплых А. Е., Чукалкин Ю.Г., Богданов С. Г., Кудреватых Н. В. Магнитные свойства радиационно-аморфизованных сплавов R2Fe14B, R=Nd, Er// Тезисы Научно-Технической Конференции «Институту Реакторных Материалов 50 Лет», Заречный, 16-20 мая 2016 года. АО «ИРМ», Екатеринбург, 2016, С.53-54.

120. Проскурнина Н.В., Воронин В.И., Бергер И.Ф., Шехтман Г.Ш. Расчет путей проводимости в твердых электролитах RbGaO2 и RbFeO2 в широкой температурной области с использованием нейтронографических данных// Тезисы Научно-Технической Конференции «Институту Реакторных Материалов 50 Лет», Заречный, 16-20 мая 2016 года. АО «ИРМ», Екатеринбург, 2016, С. 55-56.

121. Сёмкин М.А., Богданов С.Г., Теплых А.Е., Пархоменко В.Д., Пирогов А.Н. Влияние радиационного разупорядочения на структурное и магнитное состояния мультиферроика BiFe0,95Mn0,05O3// Сборник тезисов L Школы ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния, 14-19 марта, 2016, Санкт-Петербург, Зеленогорск, Россия.- Стр. 41.

122. Semkin M.A., Pirogov A.N., Nosov A.P., Features of magnetic structures of multiferroics// Book of abstracts Sino-Russian Ph.D. Students Innovation Forum on Advanced Materials and Processing Technology (ASRTU-2016), 23-26 June, 2016, Ekaterinburg: UrFU, Russia.- P. 116.

123. Park J.-G., Choi K.-Y., Sim H., Kellerman D.G., Barykina J.A., Pirogov A.N., Urusova N.V. and Semkin M.A., Magnetic properties of the LiNiPO4 and LiNi0.9CO0.1PO4 single crystals// Book of Abstracts VI Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism” (EASTMAG-2016), 15-19 August, 2016, Krasnoyarsk, Russia.- P. 59.

124. Semkin M.A., Pirogov A.N., Magnetic structures of multiferroic// Book of Abstracts The 7th Baikal International Conference “Magnetic materials. New technologies” (BICMM-2016), 22-26 August, 2016, Irkutsk, Russia.- P. 131.

125. Semkin M.A., Susloparova A.E., Karpova T.S., Nosov A.P., Pirogov A.N., Crystal structure of the (MFe2O4)x+(BaTiO3)1-x multiferroic materials// Book of abstracts The second international workshop MODERN NANOTECHNOLOGIES 2016 (IWMN-2016), 27-29 August, 2016, Ekaterinburg: UrFU, Russia.- P. 70.

126. Urusova N.V., Lee S., Semkin M.A., Barykina J.A., Kellerman D.G., Pirogov A.N., Magnetic properties of LiMPO4 multiferroics// Book of abstracts The second international workshop

MODERN NANOTECHNOLOGIES 2016 (IWMN-2016), 27-29 August, 2016, Ekaterinburg: UrFU, Russia.- P. 69.

127. Сёмкин М.А., Карпова Т.С., Теплых А.Е., Носов А.П., Пирогов А.Н, Нейтронографические измерения композитных мультиферроиков// Сборник тезисов «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016» (ХТТ-2016), 20-23 сентября, 2016, Екатеринбург, Россия.- Стр. 274-276.

128. Урусова Н.В., Сёмкин М.А., Барыкина Ю.А., Сим Х., Келлерман Д.Г., Пирогов А.Н., Структурные свойства монокристаллов LiMPO4// Сборник тезисов «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016» (ХТТ-2016), 20-23 сентября, 2016, Екатеринбург, Россия.- Стр. 315-317.

129. Суркова Т.П., Максимов В.И., Юшкова Е.Н. Нейтронографическое исследование кристалла Zn0.95Fe0.05Se// XXI Уральская международная школа по физике полупроводников, 15-20 февраля, 2016: Тез. докл.-Екатеринбург, ИФМ УрО РАН, 2016. –С.187-188.

130. Surkova T.P., Maksimov V.I., Yushkova E.N., Witkowski B.S. and Godlewski M. Unhomogeneously Deformed Structure State of Highly-Doped ZnSe:V Crystals// Book of abstracts The 45th “Jaszowiec” International School & Conference on the Physics of Semiconductors, Poland, June 18th 20th-24th, 2016.- P.104.

131. Maksimov V.I., Abashev R.N., Sokolov V.I., Surdo A.I., Yushkova E.N. On real structure of the profiled anion-deficient corundum// Book of abstracts International Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM 2016), Lyon, France, July 10-15 2016.- ICDIM-2016 Final Program. P. Th-P-1.

132. Maksimov V., Abashev R., Surdo A., Sokolov V., Yushkova E. On real crystal structure of the anion-deficient corundum// Book of abstracts International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE), Tomsk, Russia, October 2-7 2016.- Tomsk. Tomsk Polytechnic University Publishing House 2016. P.467.

133. S.P. Platonov, A.G. Kuchin, W. Iwasieczko, A.V. Protasov, V.I. Voronin, A.V. Korolyov, A.S. Volegov, D.S. Neznakhin, I.F. Berger, N.V. Proskurnina. Magnetic and structural phase transitions in the (Pr1–xTmx)2Fe17 system // VI Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" (EASTMAG-2016), 15 – 19 August 2016. Abstracts, Krasnoyarsk, Kirensky Institute of Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, p. 65.

134. A.G. Kuchin, S.P. Platonov, A.V. Korolyov, A.S. Volegov, V.I. Voronin, I.F. Berger, L.V. Elokhina, E.V. Belozerov. Influence of stoichiometric deviation on the magnetic properties of the Tm2Fe17 compound // XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry, 26 – 30 September 2016, Book of abstracts, Vol. 2a, Ekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, p. 346.

135. В.И. Воронин, Б.Н. Гощицкий, В.В. Сагарадзе Э.З. Валиев, Н.В. Проскурнина, Н.В. Катаева, Определение и прогнозирование плотности дислокаций и распухания методом нейтронографии высокого разрешения в облученных нейтронами оболочках ТВЭЛ// Научная сессия Института физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, 28 марта-1 апреля 2016, с.36.

136. Проскурнина Н.В., Воронин В.И., Шехтман Г.Ш., Особенности кристаллической структуры KFeO2, допированного титаном, и их связь с ионной проводимостью//

Сборник тезисов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 26-30 сентября 2016, Екатеринбург, т.3, С.379.

137. Шушунов М.Н. , Глазков В.П., Воронин В.И., Валиев Э.З., Кучин А.Г., Платонов С.П., Изменение доменной структуры при ориентационном переходе в феримагнетике Tm2Fe17.// Сборник тезисов Первого Российского кристаллографического конгресса «От конвергенции наук к природоподобным технологиям», 21-26 ноября 2016 г., Москва, ВДНХ, 146.