СОДЕРЖАНИЕ

-

-

Том 67, номер 1, 2022

-

Колонка главного редактора	3
ОБЗОРЫ	
Компактные источники нейтронов для физики конденсированного состояния в России и мире: состояние дел и перспективы К. А. Павлов, П. И. Коник, Н. А. Коваленко, Т. В. Кулевой, Д. А. Серебренников, В. В. Субботина, А. Е. Павлова, С. В. Григорьев	5
Нейтронная спектроскопия: основные принципы и приборное оснащение А. С. Иванов, П. А. Алексеев	21
Сравнение возможностей методов неупругого рассеяния синхротронного излучения и нейтронов для исследований атомной, молекулярной и магнитной динамики в конденсированных средах <i>А. В. Белушкин</i>	41
Нейтронная рефлектометрия в России: текущее состояние и перспективы В. И. Боднарчук, А. П. Булкин, Е. А. Кравцов, Н. К. Плешанов, В. Г. Сыромятников, В. А. Ульянов	57
Количественный текстурный анализ: особенности реализации на нейтронном дифрактометре скат и применение в материаловедении и науках о Земле <i>Р. Н. Васин</i>	72
Изучение спин-волновой динамики аморфных ферромагнетиков и гелимагнетиков со взаимодействием Дзялошинского—Мория С. В. Григорьев, Е. В. Алтынбаев, К. А. Пшеничный	90
Малоугловая дифракция нейтронов для исследования ферромагнитных инвертированных опалоподобных структур <i>Н. А. Григорьева, А. А. Мистонов, С. В. Григорьев</i>	103
Экзотические спиновые структуры в моносилицидах и моногерманидах переходных металлов <i>Е. В. Алтынбаев, Н. М. Чубова, С. В. Григорьев</i>	130

КОЛОНКА ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

DOI: 10.31857/S0023476122010088

Уважаемые читатели!

Предлагаемый вашему вниманию тематический выпуск является продолжением сборника обзорных статей по нейтронным исследованиям конденсированных сред в Российской Федерации, начало которого было опубликовано в номере 2 тома 66 в 2021 г.

2021 год был значимым для Российской науки, поскольку 25 декабря 2020 г. Президент Российской Федерации Владимир Путин подписал Указ о проведении в 2021 г. в России Года науки и технологий. "Укрепление научного потенциала России – это долгосрочная и системная работа. Идет развитие исследовательской инфраструктуры, создаются научные центры, разработаны система поддержки молодых талантов и привлечение к научным проектам наших соотечественников. Время показало, что такие шаги были правильными и своевременными", – отметил Владимир Путин на заседании Совета по науке и образованию при Президенте РФ.

Одними из главных задач проведения Года науки являются привлечение талантливой молодежи в сферу науки и технологий и активизация участия профессионального сообщества в реализации Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации. Следуя словам Нобелевского лауреата Жореса Алферова, прорыв в технологиях, экономике и социальном развитии может быть обеспечен только за счет высокой востребованности достижений науки. Отдельно стоит остановиться на поддержке научных мегапроектов.

Важнейшей составляющей исследовательской инфраструктуры, включающей в себя уникальные научные установки класса "мегасайенс", с точки зрения научно-технологического развития страны являются источники синхротронного и нейтронного излучения. Постановлением Правительства Российской Федерации от 16 марта 2020 г. была утверждена Федеральная научно-техническая программа развития синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры на 2019–2027 гг.

Методы исследования, основанные на использовании синхротронного и нейтронного излучений, становясь сегодня основным неразрушающим инструментом для получения уникальных данных о структуре и свойствах веществ на уровне отдельных атомов, находят применение при проведении фундаментальных исследований и разработке передовых технологий для всех отраслей экономики — от материаловедения и структурной химии до наук о жизни, медицинских, био- и природоподобных технологий. Проведение исследований с использованием современных синхротронных и нейтронных источников является неотъемлемой частью технологических процессов, в первую очередь в области метрологии и наноиндустрии.

В соответствии с утвержденной Программой в Российской Федерации будет

 создан (включая проектирование, строительство и техническую эксплуатацию) источник синхротронного излучения поколения 4+ (Новосибирская область) (ЦКП "СКИФ");

 создан (включая техническую эксплуатацию) прототип импульсного источника нейтронов на основе реакции испарительно-скалывающего типа (г. Протвино Московской области);

введено в эксплуатацию (включая проектирование, строительство и техническую эксплуатацию) не менее 25 исследовательских станций Международного центра нейтронных исследований на базе высокопоточного реактора "ПИК" (г. Гатчина Ленинградской области);

 – разработан проект уникальной научной установки класса "мегасайенс" (о. Русский);

 – модернизирован Курчатовский специализированный источник синхротронного излучения "КИСИ-Курчатов" (г. Москва);

 создан (включая проектирование, строительство и техническую эксплуатацию) принципиально новый перспективный источник, превосходящий по техническим характеристикам действующие и проектируемые международные источники синхротронного излучения;

 модернизирована исследовательская инфраструктура в Российской Федерации для проведения синхротронных и нейтронных исследований (разработок), включая создание единой цифровой платформы для хранения, обработки и анализа экспериментальных данных с интегрированной в нее унифицированной системой управления экспериментом; обеспечено увеличение численности научных кадров для проведения синхротронных и нейтронных исследований (разработок);

 обеспечено международное сотрудничество при создании и развитии исследовательской инфраструктуры, подготовке кадров и проведении синхротронных и нейтронных исследований (разработок), в том числе с использованием зарубежных источников синхротронного и нейтронного излучения.

В 2021 г. Министерством науки и высшего образования Российской Федерации был проведен конкурс на выделение средств для реализации приоритетных направлений Программы. Коллективы организаций-победителей конкурса получат значительные финансовые ресурсы для обеспечения прорыва в ключевых научных и технологических проектах, сформулированных в Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации. Отметим, что на реакторе ПИК уже начаты эксперименты на первых пяти нейтронных станциях, заложен символический камень в Кольцове, на месте, где будет сооружен синхротрон СКИФ, подготовлен концептуальный проект модернизации Курчатовского источника синхротронного излучения и начаты работы по реализации проекта.

Надеемся, что материалы данного сборника обзорных статей продемонстрируют междисциплинарность нейтронных исследований конденсированных сред, послужат стимулом для научного сообщества России, чтобы более активно использовать рассматриваемые методы для решения актуальных научных задач. Кроме этого, доступный характер изложения большинства статей будет способствовать восприятию обсуждаемых проблем молодыми специалистами и, возможно, будет способствовать их вовлеченности в реализацию нейтронных исследовательских проектов и задач.

> Главный редактор, член-корреспондент РАН профессор М.В. Ковальчук Приглашенный редактор тематического выпуска, доктор физико-математических наук А.В. Белушкин

———— ОБЗОРЫ ———

УДК 537.9, 548.734, 54-165.2

КОМПАКТНЫЕ ИСТОЧНИКИ НЕЙТРОНОВ ДЛЯ ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ В РОССИИ И МИРЕ: СОСТОЯНИЕ ДЕЛ И ПЕРСПЕКТИВЫ

© 2022 г. К. А. Павлов^{1,2,*}, П. И. Коник¹, Н. А. Коваленко¹, Т. В. Кулевой³, Д. А. Серебренников⁴, В. В. Субботина^{1,2}, А. Е. Павлова^{1,2}, С. В. Григорьев^{1,2}

¹ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ "Курчатовский институт", Гатчина, Россия ² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³ Институт теоретической и экспериментальной физики им. А.И. Алиханова

НЙЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия

⁴ Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

**E-mail: fairy.neutrons@yandex.ru* Поступила в редакцию 08.10.2020 г. После доработки 30.11.2020 г. Принята к публикации 30.11.2020 г.

Представлена концепция проекта компактного источника нейтронов (КИН), предназначенного для научных исследований и промышленного применения (Dedicated for Academical Research and Industrial Application – DARIA). Рассмотрены варианты оптимизации источника нейтронов для увеличения потока нейтронов и светосилы на образце. Сформирован новый подход к проектированию компактного источника нейтронов DARIA, который начинается с образца и заканчивается источником протонов. Таким образом, с учетом реальных физико-технических ограничений оптимизированы все элементы КИН (ускоритель протонов, мишенная сборка, замедлители и нейтронные станции) в целом и каждый канал, ведущий к установке рассеяния нейтронов, в отдельности. Комплекс нейтронных установок включает в себя спектрометр обратной геометрии, эпитепловой дифрактометр, представлены результаты расчетов мишенной сборки. Установлены опорные точки для последующей оптимизации. Описаны преимущества и недостатки импульсного и непрерывного линейного ускорителя и выбраны параметры ускорителя протонов для КИН DARIA.

DOI: 10.31857/S002347612201009X

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Оптимизация компактного источника нейтронов

2. Инструментальный парк КИН

2.1. Спектрометр INDIGO

2.1.1. Численное моделирование спектрометра INDIGO

2.2. Эпитепловой дифрактометр επιD

2.3. Малоугловой инструмент LASSO

2.3.1. Расчет импульсной структуры пучка для классической геометрии

2.3.2. Моделирование Монте-Карло

2.4. Мультиспектральный дифрактометр МОNOPOLY

3. Мишенная сборка

4. Источник протонов и ускоритель

4.1. Импульсный линейный ускоритель

4.2. Линейный ускоритель с непрерывным режимом работы

Заключение

введение

Традиционно источниками частиц для нейтронных инструментов служат либо ядерные реакторы [1, 2], либо ускорители протонов, оборудованные соответствующей мишенью. Нейтроны выделяются во множестве различных ядерных реакций, но лишь две из них — деление тяжелых ядер и каскадно-испарительные реакции — обладают удачным сочетанием выхода нейтронов и низкого энерговыделения на одну реакцию.

Исторически технология создания ядерных реакторов была освоена первой, что предопределило их активное использование для нужд иссле-

дования вещества с помощью нейтронного рассеяния. Особенностями таких реакторов являются компактная активная зона, относительно небольшая тепловая мощность, специальные замедлитель и отражатель. В связи с технологическими ограничениями теплосъема с активной зоны этот тип источников, по-видимому, достиг максимума своих возможностей.

Более перспективными являются источники на основе протонных ускорителей. Протонами высоких энергий порядка гигаэлектронвольт бомбардируют мишень из вольфрама или ртути. В сравнении с реакцией деления в данном процессе на 1 Дж тепловыделения получают в несколько раз больше свободных нейтронов. Кроме того, протонные ускорители работают в импульсном режиме, что позволяет естественным образом использовать времяпролетную методику нейтронных измерений, предоставляющую возможности для эффективного использования получаемых нейтронов. Полихроматический пучок для большинства экспериментов является несомненным преимуществом для этого типа источников.

Новейший импульсный источник нейтронов European Spallation Source (ESS) [2], строительство которого продолжается в Швеции, подошел к пределу возможностей испарительной технологии. Дальнейшее развитие импульсных источников может предполагать лишь двукратное по сравнению с ESS увеличение мощности. С другой стороны, каскадно-испарительные реакции остаются наиболее эффективным из известных способов получения свободных нейтронов с точки зрения тепловыделения на один полученный нейтрон. Для дальнейшего развития источников необходимо проанализировать, где скрывается потенциал роста эффективности.

ESS спроектирован как длинноимпульсный источник и в некоторых отношениях ведет себя, как источник постоянного действия. Известно, что оптимальная промежуточная длительность импульса должна соответствовать времени термализации нейтронов в замедлителе. Однако ESS рассчитан на одновременную работу 24 приборов разного типа, что требует компромиссных решений. Оптимизация прибора от источника до детектора без каких-либо дополнительных ограничений позволила бы получить дополнительный выигрыш. Наиболее эффективное использование нейтронов могла бы обеспечить настройка параметров источника, исходя из нужд каждой конкретной установки или даже отдельно взятого эксперимента, однако в условиях крупного пользовательского центра это не всегда можно реализовать.

В настоящее время в России действуют два первоклассных источника — импульсный быстрый реактор (ИБР-2М), расположенный в Дубне

[3], и источник на сильноточном протонном ускорителе (**ИН-06**) в ИЯИ РАН в Троицке [4]. В 2018 г. состоялся пуск исследовательского реактора ПИК в Гатчине [5], имеющего сходные характеристики с реактором в институте Лауэ–Ланжевена (**ILL**) [6].

Подготовка и проведение экспериментов нейтронного рассеяния на высокопоточных источниках нейтронов требуют сформировавшегося сообщества пользователей. Для их подготовки необходимо создание сети источников нейтронов, расположенных в непосредственной близости от крупных научных центров и университетов. Как ответ на подобный вызов, во всем мире быстро нарастает интерес к так называемым компактным источникам нейтронов (**КИН**) [7].

Под КИН принято понимать установку по созданию и выведению нейтронных пучков, на которой может размещаться от одного до шести экспериментальных исследовательских станций. В отличие от традиционных источников нейтронов, характерный масштаб которых сопоставим с научным институтом или целой коллаборацией, КИН позиционируется как университетская [8] или коммерческая лаборатория. Обычно в компактных источниках используются низкоэнергетические ядерные реакции. Наиболее популярным вариантом является бомбардировка бериллиевой мишени пучками протонов с энергиями около 10 МэВ. Это решение является компромиссом между повышением нейтронного потока и упрощением используемых технологий: среди возможных вариантов бериллий наименее активен в химическом и радиометрическом отношении, а энергии ограничены пороговым значением для появления в продуктах реакции трития (13.3 МэВ). Отметим, что при строительстве современных мощнейших источников нейтронов расходы на создание непосредственно нейтронных инструментов составляют около 20% общей стоимости строительства. Из этого следует, что потенциал удешевления нейтронного источника кроется прежде всего в удешевлении ускорителя протонов и мишенной сборки.

Существующие и проектируемые КИН можно разделить на два класса. К первому относятся источники университетского типа [8–11]. Стоимость их создания относительно невелика; зачастую при строительстве используются существующие здания, а также отдельные узлы. Такие источники позволяют обучать студентов методикам нейтронного рассяяния, проводить научные исследования, которые не требуют высокой светосилы, а также разрабатывать новые экспериментальные методики. Ко второму классу относятся проектируемые источники средней мощности [12]. В [12] показано, что при выполнении полной совместной оптимизации всех элементов КИН — ускоритель, мишень, замедлитель, нейтронный инструмент — можно добиться светосилы на образце, не уступающей современным реакторам средней и даже большой мощности. Такие источники предполагается использовать как высокопродуктивные центры коллективного пользования и подготовки специалистов.

Таким образом, разработка и создание российского КИН является важной задачей как для формирования экспертного сообщества по нейтронному рассеянию, так и для развития нейтронных методик. Существенными отличиями российской разработки КИН являются интегральный дизайн и возможность полной оптимизации и подстройки всех систем, включая элементы источника, для нужд экспериментов по нейтронному рассеянию.

1. ОПТИМИЗАЦИЯ КОМПАКТНОГО ИСТОЧНИКА НЕЙТРОНОВ

Эффективность нейтронных инструментов определяется плотностью потока нейтронов на образце. Поскольку современные нейтронные источники практически достигли потолка существующих технологий, увеличить интегральный поток нейтронов, выходящих из источника, практически невозможно. В этих условиях развитие методики эксперимента в последние десятилетия основывалось на разработке и совершенствовании нейтронной оптики и систем транспорта нейтронов. Были разработаны технологии перемещения нейтронного потока на расстояния до сотен метров с минимальными потерями, например разнообразные оптические устройства на основе нейтронных зеркал и магнитных систем.

Нейтронная оптика, используемая в роли формирователя пучка, задает элемент фазового объема (длина волны, сечение, расходимость, временная структура), который адаптирован к реализуемой в приборе экспериментальной схеме. Если оптимизировать весь оптический тракт от захвата излучения до образца, можно достичь выигрыша в светосиле в 10-20 раз в сравнении с неоптимальными нейтроноводами устаревших конфигураций. Такая оптимизация выполнена в ходе реконструкции нейтроноводных систем на высокопоточном реакторе (**HFR**) в ILL (Φ ранция) [6] и нейтронном источнике ISIS в национальной лаборатории Резерфорда-Эплтона (RAL) (Великобритания) [13]. В настоящее время в области нейтронной оптики продолжаются разработки по совершенствованию классических оптических покрытий и созданию спин-манипуляционных фазово-оптических устройств, чему способствовали активное развитие технологий и материалов

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

и широкое применение численных методов оптимизации.

Первой попыткой расширить подход к оптимизации стало проектирование источника в ESS. В дополнение к основательной проработке всех оптических систем предприняты шаги к адаптации характеристик самого источника и замедлителей нейтронов к нуждам размещаемых на нем научных приборов. Длинный импульс обеспечивает возможность извлечь так называемые хранящиеся нейтроны, что дает кратный выигрыш в интенсивности излучения при ухудшении разрешения. Такие решения приводят к колоссальному увеличению светосилы в экспериментах, для которых требуется пучок холодных нейтронов с низким спектральным разрешением. Например, это может быть рассеяние на наноструктурах, биологических объектах и конгломератах - т.е. методы, наиболее востребованные в исследованиях конденсированного состояния. Таким образом. ESS реализует идею повышения эффективности методов рассеяния за счет проектирования источника для конкретных экспериментальных методов - в том виде, в котором это возможно для парка из 24 разноплановых исследовательских установок.

Опираясь на зарубежный опыт, необходимо разработать российский прототип КИН, который бы заменил технологически устаревшие реакторы средней и малой мощности. Новизна проекта КИН DARIA состоит в применении концепции интегрального подхода ко всему циклу разработки. Ранее под интегральным подходом подразумевали оптимизацию всей нейтронной оптики от источника до образца, что во многих зарубежных центрах позволило кратно повысить светосилу установок. Расширив этот подход до логического предела, параметры ускорителя и замедлителя будут оптимизированы под конкретную нейтронную методику. Весь процесс разработки источника начат от образца в сторону источника нейтронов и далее до источника протонов в противоположность ранее практиковавшемуся проектированию установок исходя из особенностей нейтронного источника.

2. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЙ ПАРК КИН

Комплекс установок нейтронного рассеяния удовлетворяет всем основным потребностям нейтронного сообщества и состоит из: времяпролетного спектрометра INDIrect GeOmetry (INDIGO), работающего в режиме обратной геометрии, для получения данных о структуре и динамики вещества; эпитеплового дифрактометра ($\varepsilon \pi \iota D$) для изучения кристаллических и магнитных структур материалов; установки малоуглового рассеяния нейтронов LArge Scale Structure Observer (LASSO) для исследования наноструктур и нанообъектов;



Рис. 1. Конфигурация вторичного спектрометра (а). Зависимость относительного энергетического разрешения от переданной энергии (б): *1* – вклад от времени пролета, *2* – от толщины образца, *3* – от толщины анализатора, *4* – от толщины детектора, *5* – от конечных поперечных размеров детектора и образца, *6* – вклад, рассчитанный аналитически, *7* – вклад, смоделированный методом Монте-Карло.

мультиспектрального дифрактометра MONOPOLY для изучения моно- и поликристаллических образцов в режимах тепловых и холодных нейтронов.

2.1. Спектрометр INDIGO

Основной характеристикой спектрометра INDIGO с обратной геометрией является телесный угол, в пределах которого осуществлена регистрация рассеянного излучения. В связи с этим вторичный спектрометр INDIGO составлен из двух полусфер, состоящих из множества кристаллов-анализаторов для захвата как можно большего телесного угла. Позиционно-чувствительный детектор располагается под мультианализаторной системой и имеет цилиндрическую форму (рис. la).

2.1.1. Численное моделирование спектрометра INDIGO

В программном пакете McStas была смоделирована принципиальная схема времяпролетного спектрометра с обратной геометрией. Длина пролетной базы от генератора импульсов до образца составляет 24.2 м, прерыватель с частотой вращения 100 Гц генерирует импульсы длительностью 60 мкс. Вторичный спектрометр имеет следующие параметры: расстояние от образца до кристалла-анализатора 0.4 м и от образца до детектора 0.4 м. Система из кристаллов-анализаторов (PG 002) отбирает нейтроны с конечной энергией 3.6 мэВ под углом 45°.

При моделировании эксперимента была зафиксирована конечная энергия нейтронов, а переданная энергия менялась в диапазоне от 10 до 320 мэВ. Были получены экспериментальная и аналитическая зависимости относительного энергетического разрешения от переданной энергии

(рис. 1б). Зависимость, полученная с помощью численного моделирования методом Монте-Карло (в программном пакете McStas), хорошо совпадает с кривой, рассчитанной аналитически по методу, предложенному в [14], на больших переданных энергиях. На малых переданных энергиях аналитическая кривая значительно превышает значения кривой, полученной численно, так как при моделировании эксперимента учитывали лишь вклад от длительности импульса и не учитывали других вкладов. Также на графике показаны аналитически рассчитанные вклады, которые влияют на общий вид кривой энергетического разрешения. Вклад от L_1 равен нулю, так как пролетная база расположена под углом 90° к плоскости модератора на КИН DARIA. Неопределенность длительности импульса является наибольшим слагаемым в разрешении на большей части диапазона. Этот вклад возрастает с увеличением переданной энергии нейтронов. На малых переданных энергиях основной вклад вносит неопределенность от R_2 , который определяется конечными размерами образца и детектора. Наименьший вклад вносят неопределенности от толщины детектора и образца. На данном этапе неопределенность, связанная с толщиной анализатора, не вносит существенного вклада, но при реализации в программе McStas мультианализаторной системы из множества кристаллов с учетом роста общей площади анализатора этот вклад будет играть большую роль.

Благодаря возможности управлять энергией нейтронов эксперимент возможен как с холодными, так и с тепловыми нейтронами. Соответственно, если необходимы холодные нейтроны, то в качестве замедлителя будет использован мезитилен с температурой 150 К. Яркость источника при этом составляет $B = 6.93 \times 10^{10}$ н/(с см² ср). В этом случае для диапазона длин волн 0.5–4.7 Å и частоты генерации импульсов 38 Гц плотность потока составляет $\Phi = 1.8 \times 10^6$ н/(с см²). Это на один порядок меньше, чем на времяпролетном спектрометре TOSCA, ISIS [15]. Но подобные спектрометры при необходимости сузить падающий спектр длин волн используют каскад прерывателей. при этом интенсивность уменьшается в 2 раза за счет вырезания ненужных длин волн, а пучок нейтронов используется неэффективно. На КИН DARIA исследователь имеет возможность не только изменять диапазон длин волн на желаемый, но и увеличивать частоту генерации импульсов. Так, при использовании теплового замедлителя при температуре 300 К диапазона длин волн от 0.5 до 1 Å и увеличении частоты импульсов до 320 Гц и яркости источника $B = 9.63 \times$ $\times 10^{10}$ н/(с см² стер) плотность потока составляет $\Phi = 1.5 \times 10^7$ н/(с см²), что соответствует плотности потока на спектрометре TOSCA. Однако длительность импульсов на INDIGO 60 мкс, а на TOSCA 50 мкс, поэтому энергетическое разрешение будет хуже, чем на спектрометре в ESS.

Таким образом, благодаря возможности управлять параметрами источника спектрометр неупругого рассеяния INDIGO имеет высокие показатели плотности потока на образце.

2.2. Эпитепловой дифрактометр *є*πιD

Времяпролетный нейтронный дифрактометр єпіD предназначен для структурных исследований на основе рассеяния нейтронов преимущественно из эпитепловой части спектра источника. При межплоскостных расстояниях, характерных для кристаллических твердых тел, рассеяние эпитепловых нейтронов происходит при малых углах в традиционной нише установок малоуглового рассеяния тепловых и холодных нейтронов (**МУРН**). Отличия επιD от МУРН времяпролетных инструментов заключаются в очень высоких требованиях к коллимации нейтронного пучка, в устройстве детектора, способного детектировать эпитепловые нейтроны с высокой эффективностью, и главным образом в возможности регистрации вклада нейтронного импульса во времяпролетную дифрактограмму за десятые доли миллисекунды.

Обычные времяпролетные инструменты для регистрации дифрагированных нейтронов требуют временного окна в единицы и десятки миллисекунд после каждого нейтронного импульса, что плохо совместимо с решением задач структурных исследований при импульсном воздействии на образец (короткие импульсы магнитных и электрических полей, световые импульсы, ударноволновое воздействие и т.д.). В частности, достижение высоких напряженностей магнитного поля в диапазоне 30–100 Тл при помощи импульсных магнитов заведомо предполагает протяженность импульса поля менее миллисекунды. Характерные времена протяженности относительно плоского участка напряженности магнитного поля импульсных магнитов составляют, как правило, десятки микросекунд. Регистрация времяпролетных дифрактограмм в заданном диапазоне межплоскостных расстояний $d_{\min} < d < d_{\max}$ при заданных пролетных базах и верхней границе на время детектирования нейтронов от одного импульса требует нейтронов из соответствующего интервала скоростей, т.е. из определенного энергетического диапазона. Для типичных в нейтронной дифракции диапазонах d и при характерных для компактных нейтронных источников расстояниях в экспериментальной зоне длительность регистрации менее миллисекунды неизбежно приводит к использованию эпитепловой части нейтронного спектра.

Наиболее выигрышная область применения єπιD – исследование магнитных структур кристаллов в высоких магнитных полях. изучение магнитных фазовых диаграмм. Кроме того, дифракция на эпитепловых нейтронах позволит исследовать кристаллические и магнитные структуры образцов, содержащих элементы с высоким сечением поглощения тепловых и холодных нейтронов (Gd, Cd, B, Eu, Sm и др. [16]), для которых обычные дифрактометры могут быть применены только при условии использования определенных изотопов при синтезе образцов, что очень дорого и не всегда возможно. Многие образцы, исключенные для приложений классических нейтронной дифракции и МУРН, можно читать "прозрачными" для $\epsilon \pi \iota D$.

Работоспособность концепции эпитеплового нейтронного дифрактометра в связке с импульсными магнитами была проверена экспериментами на времяпролетной установке EXCED, успешно работавшей в 2000-е годы до закрытия источника KEK (Япония) [17, 18].

Наряду с эпитепловой частью спектра на єπιD будет возможно проведение структурных исследований на горячих и тепловых нейтронах. В этом случае дополнительно к малоугловому детектору эпитепловых нейтронов будет установлен обычный детектор на углах, типичных для классических нейтронных дифрактометров.

Ограничения на разрешение в импульсном пространстве, накладываемые дифракцией пучка на малые углы, исключают появление эпитепловых дифрактометров с высоким разрешением, даже если угловая расходимость падающего и рассеянного пучка и эффективный угол пикселя детектора будут составлять десятую долю градуса. По этой причине установка єπιD относится к дифрактометрам с низким разрешением по переданному импульсу и по относительному разреше-



Рис. 2. Принципиальная схема простейшего времяпролетного дифрактометра $\varepsilon \pi \iota D$ (а). Расчет длительности импульса в зависимости от угла рассеяния 20 и диапазона измеряемых межплоскостных расстояний *d* (б). Расчет длительности импульса в зависимости от угла рассеяния 20 и энергии нейтронов *E* (в).

нию для межплоскостного расстояния ($\delta d/d$). Этот фактор компенсируется доступом к очень высоким магнитным полям (и другим импульсным воздействиям высокой амплитуды) и относительной прозрачностью многих образцов.

Дифрактометр $\varepsilon \pi i D$ требует специфического энергетического распределения спектра импульсного нейтронного источника, для него явно невыигрышным является использование замедлителя обычной толщины. Тем самым подобный прибор плохо совместим с импульсными источниками – пользовательскими центрами с большим числом инструментов на тепловых или холодных нейтронных пучках. КИН прекрасно подходит для оптимизации мишенного блока и замедлителя в интересах генерации высокого потока нейтронов с энергией в единицы и десятки электронвольт без необходимости обеспечения высокой плотности потока нейтронами меньших энергий. Помимо επιD пучки эпитепловой части спектра могут быть использованы в интересах нейтронной радиографии (томографии) и для медицинских приложений (например, нейтрон-захватной терапии. для которой эпитепловые нейтроны оптимальны по сочетанию проникающей способности и степени биологического воздействия). Дифрактометр $\epsilon \pi i D$ может быть установлен на специализированном компактном источнике эпитепловых нейтронов либо на источнике DARIA при условии наличия эпитепловой опции (специализированного сменного замедлителя либо специализированного сегмента блока замедлителя).

Преимуществом времяпролетного импульсного нейтронного дифрактометра является относительная простота его принципиального устройства (рис. 2а), а именно в простейшем случае дифрактометр подобного типа состоит лишь из трех структурных элементов, таких как коллиматор, узел образца, детектор и, таким образом, не включает в себя монохроматор, являющийся неотъемлемой частью большинства классических дифрактометров.

Регистрация нейтрона конкретным пикселем детектора задает угол рассеяния 20, а энергия упруго-отраженных нейтронов, пришедших на детектор, определяется временем их пролета. Безусловно, подобная реализация возможна лишь на импульсном источнике нейтронов, в котором четко определено время начало импульса. В случае стационарного источника принципиальное устройство дифрактометра усложняется за счет включения в схему каскада прерывателей.

Особенность использования эпитепловых нейтронов заключается в необходимости работы при малых углах рассеяния 2θ для измерения магнитных брэгговских рефлексов при векторе рассеяния масштаба $Q = 1 \text{ Å}^{-1}$ ($d \approx 6.283 \text{ Å}$), типичном для большинства антиферромагнитных структур. Например, как показано в работах [17, 18], посвященных описанию единственного спе-

циализированного в мире эпитеплового нейтронного дифрактометра EXCED, при $Q = 1 \text{ Å}^{-1}$, разрешении ($\Delta Q/Q$) = 10% и использовании нейтронов с энергией E = 1 эВ угол рассеяния 20 оказывается равным всего 2.6°. В этом случае исключительно важными оказываются обеспечение относительно протяженных пролетных баз и высокая степень коллимации пучка нейтронов. Длина пролетных баз установки определяется, в первую очередь, исходя из требуемого разрешения в *Q*-пространстве:

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \sqrt{\left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 + \left(\Delta \theta \operatorname{ctg}(\theta)^2\right)}.$$
 (1)

Очевидно также, что существенные ограничения на длину пролетных баз накладывают пространственные размеры помещения, в котором находится установка. При длинной первой пролетной базе L₁ (например, на дифрактометре EXCED L_1 составляет 6.4 м) и малым углах θ первым и вторым членом в уравнении (2) можно пренебречь, в то время как доминирующим оказывается третий член. В этом случае требуемое разрешение в О-пространстве можно оценить как $\Delta \theta \operatorname{ctg} \theta$. Например, для углов $\theta = 1^{\circ}, 2^{\circ}$ и 5° разрешение составит 57.3 $\Delta \theta$, 28.6 $\Delta \theta$ и 11.4 $\Delta \theta$ соответственно. Таким образом, длина плеча L₂ определяется исходя непосредственно из требуемого разрешения, диапазона покрываемых углов и углового размера детектора.

Как указано выше, при импульсном физическом воздействии на образец протяженность импульса на образце заведомо предполагается меньшей 1 мс. Под протяженностью импульса на образце подразумевается полное время пролета через образец всех нейтронов с разными энергиями от одного импульса источника. Эти нейтроны непосредственно детектируются при измерении времяпролетной дифрактограммы. Ввиду этого особое внимание следует уделить оценке длительности импульса на образце в зависимости от геометрии установки, диапазона измеряемых межплоскостных расстояний, а также спектра источника. На графиках ниже приведены результаты расчетов длительности импульса на образце как в развертке по диапазону измеряемых межплоскостных расстояний d, так и в развертке по энергии нейтронов Е. В обоих случаях фиксировалось максимально измеряемое межплоскостное расстояние $d_{\text{max}} = 6.283$ Å, диапазон углов принимался равным $2.5^{\circ} < 2\theta < 5^{\circ}$, $L_1 = 6.4$ м по аналогии с дифрактометром EXCED.

Из рис. 26 и 2в можно сделать следующий вывод: добиться короткой длительности импульса (менее 1 мс) на образце, можно лишь существенно ограничивая диапазон измеряемых межплоскостных расстояний *d*, что, в свою очередь, эквивалентно использованию довольно узкого энергетического диапазона эпитепловых нейтронов.

В качестве альтернативного решения следует рассмотреть возможность использования двумерного позиционного-чувствительного детектора. Времяпролетная методика позволяет в этом случае также измерять дифракционную картину в развертке по переданному импульсу при использовании немонохроматического пучка. Так, при углах рассеяния $2^{\circ} \le 2\theta \le 10^{\circ}$ и работе в диапазоне 1.7-2.7 эВ длительность импульса на образце составит всего лишь десятки микросекунд. Следующая стадия расчетов параметров прибора подразумевает наличие детальной информации о спектре источника нейтронов, плотности потока и ограничений в геометрических размерах всей установки.

2.3. Малоугловой инструмент LASSO

Малоугловое рассеяние нейтронов (**МУРН**) на сегодня является одним из самых востребованных методов исследования в физике конденсированного состояния вещества [19].

Суть метода состоит в регистрации рассеяния на малые углы порядка единиц градусов. Для этого необходимо расстояние в десятки метров между образцом и детектором, чтобы различить долю излучения, претерпевшую рассеяние на образце, и прямой пучок, прошедший излучения от прямого пучка, прошедшего образец без взаимодействия. Аппаратная точность измерения угла, как правило, обеспечивается высокой коллимацией падающего на образец пучка. Поскольку коллимация нейтронных пучков возможна только путем поглощения нейтронов, имеющих расходимость выше требуемой, это приводит к низкой светосиле эксперимента и, как следствие, низкой статистике при измерениях на слаборассеивающих образцах. Применение фокусировки нейтронного пучка для повышения приборной чувствительности в общем виде затруднительно, поскольку влечет за собой ухудшение измерительного разрешения при недостаточном выигрыше в светосиле. Однако в ряде случаев используется фокусировка. Основы построения малоугловых установок и расчета их приборного разрешения хорошо известны и описаны в ряде фундаментальных трудов [19-21].

Для расширения измерительного диапазона по переданному импульсу может применяться времяпролетная методика измерений: ведется регистрация рассеяния полихроматического пучка с разрешением по времени, из которого прямо определяется длина волны нейтронов, достигших детектор в каждый момент времени. Эта техника используется для решения ряда задач и на стационарных источниках, а для импульсных источников является естественной, поскольку пучок изначально имеет импульсную временную структуру, которую остается только расшифровать для получения дополнительной информации. Известной проблемой здесь является зависимость сечения рассеяния нейтронов от их длины волны, но она может быть решена на программном уровне в ходе первичной обработки данных. Отметим, что полихроматизм и временная структура пучка могут использоваться не только как средство увеличения диапазона, а как инструмент для серьезного расширения возможностей метода МУРН от структурного до динамического [22].

Поскольку КИН конструктивно является маломощным, реализация метода МУРН на монохроматическом пучке на нем представляется бессмысленной, так как светосилы эксперимента будет недостаточно для решения большинства современных задач. Фокусирующая геометрия наиболее эффективна при использовании нейтронного пучка, однако требует серьезной разработки и оптики, такую схему измерений решено реализовать в установке LASSO совместно с основной, рефлектометрической модой работы, требующей схожих манипуляций с пучком.

Состав установки:

 Холодный замедлитель. Обеспечивает первичное формирование нейтронного пучка, имеющего максимум по энергии в холодном диапазоне спектра и высокую яркость в заданном направлении.

2. Каскад прерывателей. Состоит как минимум из трех прерывателей: генератора, ограничителя высоких длин волн и фильтра перекрытия. Создает более четкую импульсную структуру пучка, грубо заданную источником, фильтрует спектр до заданного диапазона длин волн.

3. Коллимационная система. Состоит из нескольких пар управляемых диафрагм переменного размера и набора сменных секций коллиматор/нейтроновод, помещенных в вакуумированный объем. Позволяет выбрать требуемую расходимость нейтронного пучка на образце из набора нескольких доступных.

4. Узел образца. Содержит держатель нескольких образцов с автоматизированной подачей в пучок, а также набор систем создания условий эксперимента (печь, криостат, магнит, ячейка высокого давления).

5. Широкоапертурный позиционно-чувствительный детектор (ПЧД). Помещен в вакуумированный объем, внутри которого автоматически устанавливается в одну из нескольких позиций, обеспечивающих измерения в сшиваемых диапазонах по переданному импульсу.

6. Опциональные элементы установки:

 – сменный бендер для ухода с прямой видимости и поляризации пучка; поляризационное оборудование: два флиппера и поляризующий анализатор на основе магнитной линзы.

2.3.1. Расчет импульсной структуры пучка для классической геометрии

Размеры установки и рабочий диапазон по длинам волн выбраны полуэмпирически как наиболее востребованные в современных исследованиях методом МУРН, но доступные для применения на КИН. Недоступными считаются нейтроны с длинами волн порядка 20 Å и коллимационные базы в 20 м по причине ожидаемо низкой светосилы. Поэтому установка имеет размеры 10 + 10 м и рабочий диапазон по длине волны от 5 до 15 Å, из которого выбирается полоса нужной ширины, например 5–10 или 8–12 Å. Полная пролетная база от первого прерывателя до детектора для расчетов принята равной 25 м – взят запас на систему окружения образца, околомишенные коммуникации и поляризующую технику. Требуемая частота импульсов – это обратное время пролета самых медленных нейтронов. Линейная скорость движения нейтронов вычисляется как для 15 Å и составляет 263 м/с. Время пролета на 25 м при данной скорости составляет 95.1 мс, т.е. частота импульсов 10 Гц с небольшим запасом обеспечивает неперекрывающиеся импульсы.

Требуемая длительность импульса определяется заданным приборным разрешением. Типичное для МУРН измерительное разрешение по переданному импульсу $q \sim 10\%$. Вклады углового и спектрального разрешения равновесны

$$\left(\frac{\Delta q}{q}\right)^2 = \left(\frac{\Delta \theta}{\theta}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda}\right)^2,\tag{2}$$

и для получения *q*-разрешения в 10% каждый из них должен составлять 7%. Наихудшее разрешение по длине волны определяется наиболее короткой длиной волны наименьшей пролетной базы. Минимальная длина волны составляет 5 Å, минимальная пролетная база реализуется в ближайшем к образцу положении детектора, т.е. на 15 м от первого прерывателя. Таким образом, длительность импульса равна разнице во времени пролета на 15 м для нейтронов с длинами волн 5 и 5.35 Å (107% от 5 Å). Для 5 Å скорость равна 789 м/с, время пролета на 15 м равно 19.01 мс. Для 5.35 Å скорость равна 737.4 м/с, время пролета на 15 м равно 20.34 мс. Таким образом, оптимальная длительность импульса, определенная из нужд эксперимента, составляет 1.33 мс.

Из соображений достижения максимума светосилы оптимальная длительность импульса должна совпадать со временем модерации нейтронов заданной длины волны. Для середины выбранного нами диапазона (5–10 Å) длин волн это составляет около 150 мкс, что на порядок меньше рассчитанной. Итоговая длительность импульса должна быть компромиссной между двумя данными величинами.

Принципиальная схема малоугловой установки показана на рис. 3. Она состоит из Р-прерывателя, придающего импульсную структуру, двух коллимирующих щелей и прерывателей С1 и С2 для фильтрации рецикличных нейтронов. В установке также используются два детектора для больших и малых переданных импульсов. Ширина щели Р-прерывателя определяется только заданным разрешением и не влияет ни на какие прочие параметры. Требуемая для достижения ширины импульса в 1.33 мс угловая ширина щели составляет 4.8°. Основная функция Р-прерывателя, строго говоря, уже выполнена источником за счет его изначальной импульсной структуры, однако маловероятно, что естественная форма импульса будет удобна для использования, поэтому прерыватель необходим для ее корректировки.

Ширина щели и фаза C2-прерывателя обеспечивают выбор рабочей полосы по длине волны. Задержка во времени открытия относительно Рпрерывателя должна быть равна времени пролета самых коротковолновых нейтронов полосы, время закрытия должно соответствовать времени пролета самых медленных нейтронов. Например, для выбора полосы 5–10 Å C2 должен иметь щель угловой шириной 63.7° и сдвинут по фазе открытия относительно Р на 95.6°. На рис. Зб приведена модельная диаграмма длина волны—расстояние в позиции детектора, выполненная для полосы 5– 10 Å в пакете McStas. Видно, что вычисленные частотно-фазовые параметры обеспечивают разрешение по времени с хорошим запасом.

Рабочая полоса по длине волны является динамически изменяемой величиной и должна регулироваться от эксперимента к эксперименту. Осуществляется это путем изменения угловой ширины и фазы C2-прерывателя. Технически это проще всего реализовать, используя в роли C2 не один диск, а пару близко расположенных дисков, вращающихся синхронно, но с возможностью изменения сдвига фазы. Заданный сдвиг будет обеспечивать эффективное изменение ширины щели.

С1-прерыватель предназначен для фильтрации рецикличных нейтронов с длинами волн, кратно превосходящими рабочие. Нейтрон, имеющий вдвое меньшую скорость, прибывает на детектор не в "свой" импульс, а в следующий, что представляет собой систематическую ошибку измерений. В приведенном примере такие нейтроны имеют длины волн не менее 15 Å и, учитывая характерную форму спектра, их вклад в регистрируемую интенсивность пренебрежимо мал. Однако в ряде случаев данный вклад может оказывать влияние, поэтому окончательно вопрос о необхо-



Рис. 3. Принципиальная схема малоугловой установки LASSO в точечной геометрии (а). Пример λ -*t*-диаграммы (б). Расчетный спектр холодного замедлителя (в).

димости использования C1-прерывателя может быть решен только после уточнения схемы эксперимента и получения оценки потока на образце.

2.3.2. Моделирование Монте-Карло

Составленная модель (рис. 3а) включает в себя источник, описанный набор прерывателей, нейтроновод-демпфер длиной 4 м, коллимационную систему длиной 10 м из четырех диафрагм, обеспечивающих различные коллимационные длины, и опционально вставляемых нейтроноводных секций, 1 м технологических зазоров и 10 м пролетной базы образец—детектор. Полная пролетная база источник—детектор составляет 25 м, размер образца (и щели перед ним) 1.5×1.5 см², сечение первой коллимационной щели 3×3 см².



Рис. 4. Усредненное по времени спектральное распределение нейтронов в позиции образца для установки LASSO (а). Распределение по горизонтальной расходимости для 5 м коллимации (б). Карта расходимости для 10 м коллимации (в).

Нейтронный поток источника получен из оценки работы холодного замедлителя при импульсном протонном токе ускорителя 100 мА. В качестве источника использован холодный замедлитель на основе параводорода, помещенный внутрь теплового замедлителя — воды, окруженной бериллиевым отражателем. Яркость источника получена равной 1.1 н/(с см² ср) (интеграл по длинам волн в интервале от 0.5 до 15 Å; принято допущение, что источник излучает изотропно в 2π). Площадь источника (светящейся поверхности замедлителя) для оценки принята равной 55 см², что позволяет равномерно и с запасом заполнить фазовый объем. необходимый для малоуглового эксперимента. На рис. Зв приведен расчетный спектр предложенного замедлителя. Распределение по длинам волн далеко от идеала, так как спектр имеет уверенный максимум в тепловой области. Однако в интересующем нас диапазоне – от 5 Å и выше – все потенциально подходящие замедлители (параводород, метан, мезитилен) в первом приближении ведут себя одинаково, поэтому для грубой оценки допустимо воспользоваться данным спектром как наиболее простым для аппроксимации.

По разработанной модели была рассчитана плотность потока на образце в трех режимах измерений — для коллимационных баз 1, 5 и 10 м. Вычисленная плотность потока составила соответственно 2.9×10^4 н/(с см²), 2500 и 630 н/(с см²). На рис. 4 приведены результаты моделирования параметров пучка в позиции образца. Показано, что спектр соответствует заданному, что подтверждает аналитические расчеты из предыдущего раздела, а распределение по расходимости имеет правильную форму, доступную для легкой аппроксимации и учета спектрального вклада в разрешение.

Полученные значения плотности потока низки для конкуренции с современными источниками, однако обеспечивают необходимый минимум светосилы для реализации большинства востребованных сегодня малоугловых экспериментов. Это доказывает принципиальную возможность существования такой установки. В действительности можно достичь больших значений светосилы, проведя оптимизацию модератора по спектру и диаграмме направленности излучения.

Описанная выше схема благодаря постоянной частоте вращения Р-прерывателя рассчитана на регистрацию в диапазоне от 0 до 15 Å вне зависимости от того, какая полоса в действительности выбрана. Получается, что при использовании узкой полосы детектор значительную часть времени простаивает. С одной стороны, такое решение существенно упрощает схему в техническом отношении и позволяет не задумываться о рецикличном вкладе вовсе. С другой стороны, это довольно неэффективное использование нейтронов и в условиях компактного источника с его сравнительно низкой светосилой может быть критично. Более эффективно использовать пучок и равномерно загружать детектор позволила бы настройка частоты вращения дисков, исходя из используемой ширины полосы. Так, для развертки, приведенной в примере полосы 5–10 Å, на самом деле достаточно втрое меньшего времени, т.е. частоту нарезки импульсов можно увеличить с 10 до 30 Гц без потерь в диапазоне и разрешении и тем самым сократить втрое время набора статистики. Технически это означает также необходимость изменения угловой ширины Р-прерывателя, т.е. Р должен быть, как и С2, реализован парой дисков вместо одиночного.

2.4. Мультиспектральный дифрактометр MONOPOLY

Многоцелевой времяпролетный дифрактометр MONOPOLY предназначен для изучения как монокристаллических, так и порошковых образцов в широком диапазоне межплоскостных расстояний. Дифрактометр состоит из следующих основных компонентов: мезитиленовый замедлитель, каскад прерывателей, который необходим в качестве фильтра для длин волн более высоких порядков, а также для придания импульсу более прямоугольной формы, нейтроноводная система, состоящая из двух оптических элементов — изогнутого и эллиптического, — узел образца и широкоапертурный ПЧД, который захватывает большой телесный угол.

Концепция дифрактометра характеризуется рядом уникальных черт.

Во-первых, предполагается адаптация длительности протонной вспышки в зависимости от используемого спектра. Для исследований ядерной структуры будут использоваться длины волн около 1–2 Å и длительность вспышки около 31– 62 мкс, а для исследований магнитной структуры – длины волн около 5 Å и длительность вспышки около 155 мкс. Длительности вспышек подбираются из соображения соответствия времени замедления в замедлителе. Особенностью дифрактометра является то, что в такой конфигурации дифрактометр обладает постоянным относительным разрешением в любом режиме работы.

Во-вторых, в качестве замедлителя будет использоваться мезитиленовый модератор, аналогичный установленному на реакторе ИБР-2М. Такой замедлитель способен работать в широком диапазоне температур, что позволит адаптировать максвелловский спектр для конкретного исследования.

3. МИШЕННАЯ СБОРКА

В состав мишенной сборки входят мишень, замедлитель, отражатель и холодный замедлитель. Для исследования ее геометрических параметров, влияющих непосредственно на нейтронный поток, проведено численное моделирование в программе PHITS с использованием библиотеки JENDL-4.0. Расчет тепловыделения проводился при помощи уравнений подобия, применимых к заданным условиям охлаждения.

При условных параметрах ускорителя протонов с энергией 13 МэВ, максимальном токе в импульсе 100 мА и коэффициенте наполнения 5% для бериллиевой мишени, представленной в виде цилиндра с радиусом 0.5 см и толщиной 0.2 см, помещенного в вакуум, выполнено моделирование для определения пика Брэгга и нейтронного выхода. Нейтронный выход определен при различных толщинах мишени. Оптимальная толщина составила 1 мм. При такой толщине исключен эффект блистеринга (накопление водорода в мишени из-за падения на нее протонного пучка) [23] и уменьшено тепловыделение мишени до 10%, однако количество нейтронов остается практически на максимальном уровне (рис. 5а).

Спектр быстрых нейтронов (рис. 5б) имеет среднюю энергию 3.3 МэВ, что согласуется с данными других работ по компактным источникам нейтронов [24, 25]. По результатам моделирования было выявлено, что с увеличением диаметра мишени значительным образом уменьшается плотность потока нейтронов из мишени в направлении, перпендикулярном направлению полета пучка протонов (рис. 5д). Объяснить это можно тем, что с ростом диаметра мишени уменьшается вероятность нейтрону, рожденному в центре мишени, покинуть ее в указанном направлении без столкновений.

Выполнен расчет сферического отражателя. Показано (рис. 5г), что бериллиевый отражатель эффективнее справляется со своей задачей, чем графитовый. При этом размеры бериллиевого отражателя будут меньше, так как для эффективной работы отражателя его размеры должны укладываться в две-три длины диффузии; для бериллия она составляет 22 см, а для графита 54 см. Само наличие отражателя повышает плотность потока тепловых нейтронов в несколько раз. В расчете отражателя предполагалась сфера с водяным замедлителем радиусом в 4 см.

В качестве холодных замедлителей на данный момент рассмотрены только параводород и твердый метан, предполагается также дальнейшее их сравнение с мезитиленом. Распределение холодных нейтронов представлено на рис. 5е. Каналы с холодными замедлителями вводились в водяной замедлитель. Таким образом, можно достичь приемлемой плотности холодных нейтронов при следующих размерах замедлителей: для параводорода длина 11 см и радиус 4 см, а для твердого метана длина 2.5 см и радиус 4 см. Неопределенность каждого смоделированного расчета в программе PHITS составила 2%.

Тепловой расчет мишенной сборки показал, что можно отвести всю генерируемую в ней теплоту (6.5 кВт) либо при помощи вращающейся



Рис. 5. Зависимость выхода нейтронов и тепловыделения от толщины мишени: 1 – выход нейтронов, 2 – пик Брэгга для протонов (а). Распределение быстрых нейтронов (б). Угловое распределение быстрых нейтронов (в): радиус мишени 1 - 0.5, 2 - 5, 3 - 1 см. Сравнение эффективности отражателей из бериллия и графита (г): 1 – ток с поверхности замедлителя в бериллиевый отражатель; 2 – утечка нейтронов с поверхности бериллиевого отражателя; 3 – ток с поверхности замедлителя в графитовый отражатель; 4 – утечка нейтронов с поверхности графитового отражателя; 5 – ток с поверхности замедлителя в вкуум (без отражателя). Пояснение вероятности вылета нейтронов с увеличением диаметра (д). Модель мишенной сборки с распределением холодных нейтронов (е).

конструкции, либо при движении воды с достаточной скоростью, но в любом случае поверхность теплообмена должна быть больше, чем мишень, в которую бьет протонный пучок.

В заключение стоит отметить, что проведенный расчет мишенной сборки создал некоторые опорные точки для дальнейшей оптимизации. Впоследствии будет выбран диаметр мишени, оптимизирован тепловой замедлитель и учтено влияние друг на друга каналов с холодными замедлителями, а также будет рассчитана биологическая защита мишени.

4. ИСТОЧНИК ПРОТОНОВ И УСКОРИТЕЛЬ

В качестве способа обеспечения требуемых нейтронных пучков в научных и прикладных исследованиях в настоящее время функционируют масштабные нейтронные источники на основе высокоинтенсивных протонных ускорителей, например IPNS [26], Научно-исследовательский центр нейтронных исследований в Лос-Аламосе [27], ISIS [28], SNS [29] и JPARC [30]), или строятся (ESS [2]). В России успешно действует ускорительный источник ИН-06 в ИЯИ РАН [4] и рассматривается проект НЕПТУН в качестве нейтронно-импульсного генератора [32]. В дополнение к масштабным объектам в настоящее время разрабатываются несколько проектов, основанных на использовании линейных ускорителей. Это SARAF в Израиле [32], FRANZ в Германии [33], MUNES в Италии [34] и BELA в России [35].

Проект междисциплинарной установки на основе источника ионов электронно-циклотронного резонанса и линейного ускорителя (Based on ECR ion source and Linear Accelerator – **BELA**) находится в стадии разработки в ИТЭФ НИЦ "Курчатовский институт". Технологии, разработанные в рамках этого проекта, будут использоваться для серийного производства компактных установок на основе непрерывного линейного ускори-



Рис. 6. Общий вид линейного ускорителя для компактного источника нейтронов DARIA (a); схема RFQ со смещенными окнами (б); схема трехщелевого линейного ускорителя с дрейфовыми трубками (в).

теля, а также КИН для нейтрон-захватной терапии и активационного анализа.

В качестве прототипа КИН DARIA послужил исследовательский реактор BER-II в Берлинском центре материалов и энергии им. Гельмгольца (HZB) (Германия), который обеспечивает пучок нейтронов плотностью 2 × 10¹⁴ н/(с см²). При энергии протонного пучка 13 МэВ и бериллиевой мишени была оценена необходимая интенсивность ионного пучка для трех различных режимов: теплового (длительность импульса $\tau = 44$ мс и частота повторения T = 120 Гц), биспектрального ($\tau = 66$ мс, T = 120 Гц) и холодного ($\tau = 110$ мс, T = 20 Гц). Показано, что на мишень требуется протонный пучок с током 80-85 мА. Для обеспечения тока пучка необходимо разработать высокоинтенсивный линейный ускоритель с импульсным режимом работы. В качестве альтернативы может быть использован линейный ускоритель с непрерывным режимом работы и низким током, за которым следует система сжатия пучка. Такая идея используется во Франкфуртском нейтронном источнике в центре Штерна-Герлаха (FRANZ) [33].

4.1. Импульсный линейный ускоритель

Импульсный линейный ускоритель (рис. 6а) должен включать в себя: импульсный источник

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

ионов сильного тока; низкоэнергетическую систему транспортировки пучка (LEBT) для согласования луча от ионного источника до входа в линейный ускоритель; импульсный линейный ускоритель высокой интенсивности (как пространственно-однородная квадрупольная фокусировка (RFQ), так и ускоритель с трубками дрейфа (DTL)) и транспортный канал луча с высокой энергией, ведущий до мишени (HEBT).

На сегодня источник ионов на основе электронно-циклотронного резонанса позволяет обеспечить постоянный ток протонов до 140 мА [37, 38], но, как правило, такие источники очень дорогие. Импульсные источники ионов различного типа, такие как дуоплазмотрон, многоострийный источник ионов, могут обеспечивать требуемую интенсивность пучка ионов, но все они имеют ограниченный срок службы. Более того, для такого высокоинтенсивного пучка система формирования, а также LEBT являются сложной задачей из-за использования высокоинтенсивного пространственного заряда пучка.

Кроме того, эмиттанс не является линейной функцией тока пучка, поэтому увеличение интенсивности пучка приводит к значительному увеличению эмиттанса. Поскольку RFQ и DTL работают в импульсном режиме, максимальное

		Непрерывный линейный ускоритель	Импульсный линейный ускоритель
Ионный источник	Преимущества	Простота в эксплуатации, надежность, долгий срок службы	Дешевизна
	Недостатки	Относительно дорогой в производстве	Короткий срок службы, сложная система вывода
LEBT	Преимущества	Легкое достижение поперечного согласования	Допустимы потери
	Недостатки	Необходим банчер для продоль- ного согласования	Высокий пространственный заряд луча
RFQ (DTL)	Преимущества	Малый ток	$E_{\max} \ge 1.8 \text{ Km}$ $a/\varepsilon \le 3$
	Недостатки	<i>E</i> _{max} ≤ 1.4 Кп 100%-ная транспортировка луча <i>a/</i> ε* ≥ 6	Большой эмиттанс (ε)
HEBT	Преимущества		Стандартный НЕВТ
	Недостатки	Требуется сжатие пучка высокой энергии	

Таблица 1. Преимущества и недостатки импульсного и непрерывного линейных ускорителей (нейтронных источников)

* є – эмиттанс.

электрическое поле на поверхности электрода может быть ≥1.8 Кп (Кп – электрическое поле Килпатрика для заданной частоты в резонаторе [39]). Это обеспечивает более высокий коэффициент ускорения и меньшую длину линейного ускорителя для пучка с таким же эмиттансом. Также можно использовать относительно низкое отношение акцептанса к эмиттансу, которое из-за большой силы тока сохраняется равным трем в любом случае. Это позволяет сохранить поперечный размер пучка в области линейности силы ускоряющего канала. Тем не менее эмиттанс пучка является функцией тока, и чем выше ток, тем выше эмиттанс, поэтому линейный ускоритель с импульсным режимом может быть сопоставим с линейным ускорителем с непрерывным режимом работы.

4.2. Линейный ускоритель с непрерывным режимом работы

Непрерывный линейный ускоритель помимо равной длительности импульса должен иметь на выходном канале систему сжатия пучка. Это не может быть гармонический банчер, так как при его использовании теряется больше половины пучка. Кроме того, при использовании 13 МэВ протонов это приведет к активации материалов HEBT. Поэтому необходимо разработать систему, аналогичную той, что используется во FRANZ.

Если говорить об источнике ионов, то можно использовать электронно-циклотронный резонанс (ток до 5 мА и частота 2.45 ГГц) с системой из постоянных магнитов. Это значительно упрощает режим работы и снижает эксплуатационные расходы. Низкоинтенсивный пространственный заряд пучка упрощает разработку как системы вывода, так и LEBT. Однако непрерывный режим работы диктует развитие RFQ и DTL с более низким максимальным значением электрического поля на поверхности электрода (≤1.4 Кп) и более высоким отношением акцептанса к эмиттансу (≥6). Более того, рекомендуется 100%-ная транспортировка пучка через каналы RFQ и DTL. Любые потери в радиочастотном канале линейного ускорителя могут спровоцировать пробой. Пробой непрерывного линейного ускорителя может привести к разрушению электродов. 100%-ная эффективность транспортировки и даже 100%-ное ускорение могут быть достигнуты только в том случае, если на входе в линейный укоритель используется 6D-согласование пучка. Для обеспечения 6D-согласования можно использовать гармонический банчер на входе RFO [39]. Необходимо отметить, что, несмотря на устойчивость к пробою, на входе импульсного линейного ускорителя также желательно установить гармонический банчер.

Преимущества и недостатки двух типов ускорителей представлены в табл. 1. Необходимо провести детальное исследование каждого линейного ускорителя, чтобы выбрать наиболее подходящий для источника нейтронов. Детальное исследование различных ускорителей для КИН начато в рамках проекта DARIA [41]. В качестве отправной точки был разработан первый вариант линейного ускорителя с непрерывным режимом работы, созданный в рамках проекта BELA.

Подробное описание первых результатов моделирования динамики пучка и электродинамических характеристик представлено в [41]. 100%-ная эффективность ускорения была получена в линейном ускорителе. Общая длина линейного ускорителя составляет 10.4 м, для работы ему требуется около одного мегаватта ВЧ-мощности (0.4 МВт для RFO и 0.6 МВт для DTL). Для оценки ВЧ-мощности использовалась структура RFO со смещенными окнами связи и трехщелевой DTL [42] (рис. 66, 6в). Такая структура RFO обеспечивает высокую стабильность поля, что очень важно как для линейного ускорителя с импульсами высокой интенсивности, так и для непрерывного линейного ускорителя. Структура успешно использовалась для непрерывного линейного ускорителя в Аргоннской национальной лаборатории (США) [43, 44] и для единственного в мире сверхпроводящего линейного ускорителя непрерывного действия в LNL-INFN (Италия) [45]. Также она использовалась для высокоинтенсивных RFQ в ИТЭФ [46] и ОИЯИ [47]. Трехщелевой DTL – это компромисс между требованием иметь короткий период фокусировки (следовательно, как можно меньше шелей) и высоким коэффициентом качества.

Компактный ионный источник 2.45 электронно-циклотронного резонанса находится в разработке ИТЭФ для проектов BELA и DARIA. Первые экспериментальные результаты, полученные на этом источнике ионов, были представлены на конференции ICIS-2019 [48].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя все сказанное выше, отметим нарастающий интерес к нейтронным методикам и их труднодоступность. Поэтому для развития методов нейтронного рассеяния, подготовки специалистов и проведения экспериментов в России необходимы компактные источники нейтронов, которые обеспечат нейтронное сообщество России пучками нейтронов, требуемой светосилы и необходимыми нейтронными установками.

При создании российского КИН DARIA учтен опыт зарубежных коллег в создании импульсных источников. Разобраны варианты оптимизации источников нейтронов для увеличения потока нейтронов и светосилы на образце. Это привело к расширению подхода к оптимизации до логического предела. Так как нет необходимости искать

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

компромисс для нескольких установок, возможна оптимизация каждого канала с замедлителем под конкретную нейтронную установку. Кроме того, будут оптимизированы и протонный ускоритель, и вся мишенная сборка. Комплекс нейтронных установок включает в себя спектрометр обратной геометрии, эпитепловой дифрактометр, установку малоуглового рассеяния нейтронов и мультиспектральный дифрактометр. Показаны результаты предварительных расчетов для мишенной сборки. Установлены опорные точки для последующей оптимизации. Описаны преимущества и недостатки импульсного и непрерывного линейного ускорителя и выбраны параметры ускорителя протонов для КИН DARIA: энергия протонного пучка – 13 МэВ, ток протонов – 100 мА.

Авторы выражают благодарность за помощь в работе и за предоставленные материалы Е.С. Клементьеву, М.В. Булавину, К.А. Мухину, а также многим другим сотрудникам БФУ им. И. Канта, ОИЯИ, НИЦ "КИ" – ИТЭФ и ИПФ РАН.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-12-00363).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Reactor Institute TU Delft website: http://www.tnw.tudelft.nl/en/cooperation/facilities/reactor-instituut-delft/
- 2. ESS website: http://europeanspallationsource.se/
- 3. Сайт Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ (Дубна): http://flnph.jinr.ru/ru/
- 4. *Сидоркин С.Ф., Коптелов Э.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2013. № 6. С. 97.
- 5. Сайт реактора ПИК (ПИЯФ НИЦ КИ, Гатчина): http://www.pnpi.spb.ru/win/facil/pik.htm
- 6. Institute Laue–Langevin website: https://www.ill.eu/
- Andreani C., Loong C.K., Prete G. // Eur. Phys. J. Plus. 2016. V. 131. P. 217. https://doi.org/10.1140/epip/i2016-16217-1
- Lavelle C.M., Baxter D.V., Bogdanov A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2008. V. 587. P. 324. https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.12.044
- 9. *Wei J., Chen H.B., Huang W.H. et al.* // Particle Accelerator Conference TU6PFP035. 2009. https://accelconf.web.cern.ch/PAC2009/papers/tu6pfp035.pdf
- Wei J., Bai Y.J., Cai J.C. et al. // Proc. IPAC2010. 2010.
 V. 10. P. 633.
- 11. *Kubo T., Ishihara M., Inabe N. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1992. V. 70. № 1–4. P. 309. https://doi.org/10.1016/0168-583x(92)95947-p
- Rucker U., Cronert T., Voigt J. et al. // Eur. Phys. J. Plus. 2016. V. 131. № 1. P. 19. https://doi.org/10.1140/epjp/i2016-16019-5
- 13. Rutherford Appleton Laboratory website: http://www.isis.stfc.ac.uk/

- Seeger P.A., Daemen L.L., Larese J.Z. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 604. № 3. P. 719. https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.03.204
- Pinna R.S., Rudić S., Parker S.F. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2018. V. 896. P. 68. https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.04.009
- 16. Таблица сечений NIST Neutron News. 1992. V. 3. № 3. Р. 29–37; База данных Брукхейвена NNDC https://www.bnl.gov/NST/NNDC.php
- Kuwahara K., Sugiyama S., Iwasa K. et al. // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. P. 302. https://doi.org/10.1007/s003390201399
- Yokoo T., Arai M., Kuwahara K. et al. // Neutron News. 2010. V. 14. № 4. P. 18. https://doi.org/10.1080/00323910490970780
- 19. *Pynn R.* LANSCE (Los Alamos Neutron Science Center) neutron scattering a PRIMER. Los Alamos. 1990. C. 33.
- Zaccai G., Jacrot B. // Annu. Rev. Biophys. Bioeng. 1983. V. 12. № 1. P. 139. https://doi.org/10.1146/annurev.bb.12.060183.001035
- Mildner D.F.R., Carpenter J.M. // J. Appl. Cryst. 1984.
 V. 17. № 4. P. 249. https://doi.org/10.1107/S0021889884011468
- Григорьев С.В., Пшеничный К.А., Барабан И.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. № 12. С. 799. https://doi.org/10.1134/S0370274X19240068
- 23. Jeon B., Kim J., Lee E. et al. // Nucl. Eng. Technol. 2019. V. 52. № 3. P. 633. https://doi.org/10.1016/j.net.2019.08.019
- 24. *Lavelle C.M.* "The Neutronic Design and Performance of the Indiana University Cyclotron Facility (IUCF) Low Energy Neutron Source (LENS)". 2007.
- 25. Wang X., Loong C.K., Guan X., Du T. // Phys. Proc. 2014. V. 60. P. 97.
 - https://doi.org/10.1016/j.phpro.2014.11.015
- 26. IPSN website: www.aai.anl.gov/history/project_pages/ipns.html
- 27. LANSCE website: http://lansce.lanl.gov/
- 28. ISIS website: http://www.isis.stfc.ac.uk/
- 29. SNS website: http://neutrons.ornl.gov/sns
- 30. JPARC website: http://j-parc.jp/index-e.html
- 31. Aksenov V.L., Ananiev V.D., Komyshev G.G. et al. // Phys. Part. Nucl. Lett. 2017. V. 14. № 5. P. 788. https://doi.org/10.1134/S1547477117050028

- Fagotti E., Antoniazzi L., Bortolato D. et al. // Proc. IPAC2018. 2018. P. 2902. https://doi.org/10.18429/JACoW-IPAC2018-THXGBF2
- Pichoff N., Chirpaz-Cerbat D., Cubizolles R. et al. // Proc. IPAC2018. 2018. P. 994. https://doi.org/10.18429/JACoW-IPAC2018-TUPAK015
- Wiesner C., Alzubaidi S., Droba M. et al. // Proc. IPAC2015. 2015. P. 1276. https://doi.org/10.18429/JACoW-IPAC2015-TUXB1
- Pisent A., Fagotti E., Colautti P. // Proc. LINAC2014. 2014. P. 261. https://doi.org/10.18429/JACoW-LINAC2014-MOPP088
- Kulevoy T., Fatkullin R., Kozlov A. et al. // Proc. LINAC2018. 2018. P. 349.
- https://doi.org/10.18429/JACoW-LINAC2018-TUPO012 37. IFMIF/EVEDA, Injector+LEBT website: https://www.ifmif.org/?page_id=155
- 38. *Hollinger R., Barth W., Dahl L. et al.* // Proc. LINAC2006. 2006. P. 232.
- 39. Kilpatrick W.D. // Rev. Sci. Instrum. 1957. V 28. № 10. P. 824. https://doi.org/10.1063/1.1715731
- 40. *Balabin A.I., Kropachev G.N.* // Proc. EPAC1994. 1994. P. 1180.
- 41. *Kropachev G., Kulevoy T., Sitnikov A.* // J. Surface Investigation X-ray Synchrotron and Neutron Techniques. 2019. V. 13. № 6. P. 1126. https://doi.org/10.1134/S1027451019060399
- 42. Andreev A., Parisi G. // Proc. PAC1993. 1993. P. 3124.
- 43. Ostroumov P.N., Bultman N., Ikegami M. et al. // Proc. IPAC2018. 2018. P. 2950. https://doi.org/10.18429/JACoW-IPAC2018-THYGBF4
- Ostroumov P.N. // Proc. LINAC2018. 2018. http://accelconf.web.cern.ch/AccelConf/linac2018/talks/ tu2a02_talk.pdf
- 45. Pisent A., Cavenago M., Bezzon P. et al. // Proc. EPAC2000. 2000. P. 1702.
- 46. Andreev V., Alexeev N.N., Kolomiets A. et al. // Proc. IPAC2010. 2010. P. 801. https://accelconf.web.cern.ch/IPAC10/papers/mopd052.pdf
- 47. Koshelev V., Kropachev G., Kulevoy T. et al. // Proc. LINAC2016. 2016. P. 575. https://accelconf.web.cern.ch/linac2016/papers/tuplr050.pdf
- 48. ICIS2019 website: https://icis2019.impcas.ac.cn/event/1/ overview

———— ОБЗОРЫ ———

УДК 53.07+538.97

НЕЙТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ: ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ И ПРИБОРНОЕ ОСНАЩЕНИЕ

© 2022 г. А. С. Иванов¹, П. А. Алексеев^{2,3,*}

¹ Институт Лауэ—Ланжевена, Гренобль, Франция ² Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия ³ Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Россия *E-mail: Alekseev_PA@nrcki.ru Поступила в редакцию 01.06.2020 г. Поступила в редакцию 01.06.2020 г.

После доработки 08.10.2020 г. Принята к публикации 08.10.2020 г.

Работа представляет собой краткое описание физических и методических принципов метода неупругого рассеяния тепловых нейтронов для исследований конденсированных сред. Основные сведения, существенные для понимания экспериментального метода, изложены в сжатой и доступной неспециалисту форме. К ним относятся кристаллическая и времяпролетная экспериментальные техники, использование когерентного и некогерентного рассеяния нейтронов, основные подходы к изучению атомной и магнитной динамики конденсированных сред и другие вопросы. Представлены актуальные типы источников нейтронного излучения и способы доставки нейтронного потока к образцу. Кратко описаны основные принципы работающих нейтронных спектрометров. Обсуждается доступное и перспективное оборудование для создания и изменения физических условий на образце, таких как температура, давление, магнитное поле.

DOI: 10.31857/S0023476122010076

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение. Основные понятия и представления 1. Нейтронная спектроскопия атомно-колебательных и магнитных возбуждений

1.1. Атомная динамика

1.2. Магнитные возбуждения

2. Тенденции развития нейтронной спектроскопии

2.1. Особенности развития источников нейтронов

2.2. Структура приборного парка мировых центров, совершенствование TAS- и TOF-техники, оборудование для создания условий на образце

Заключение

ВВЕДЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Неупругое рассеяние тепловых нейтронов в настоящее время служит основным универсальным методом для исследования атомной и магнитной динамики самых разнообразных материалов, для получения информации о природе и характере сил и взаимодействий, определяющих основные свойства и строение вещества. В настоящей работе ограничимся обсуждением спектроскопии тепловых нейтронов и не будем касаться спектроскопии "обратного рассеяния" и техники "спин-эхо". Эти темы заслуживают отдельного рассмотрения как с точки зрения физических задач, так и методики. "Тепловыми" условно называют нейтроны с энергиями в области ~10⁻²-10⁻¹ эВ, или, в более привычных температурных единицах, 100–1000 К.

Соизмеримость амплитуд ядерного и магнитного (обусловленного присущим нейтрону спиновым магнитным моментом) рассеяния позволяет использовать одну и ту же экспериментальную технику для изучения как решеточных, так и магнитных возбуждений. Детальное рассмотрение свойств и особенностей взаимодействия тепловых нейтронов с веществом приведено в монографиях [1–4].

В эксперименте по рассеянию нейтронов, как и для любого другого излучения, ставится задача контроля за длиной волны нейтронов — или их энергией — до и/или после акта рассеяния на образце, произошедшем в заданном угловом интервале.

Основные принципы нейтронной спектрометрии связаны с использованием корпускулярно-волнового дуализма как фундаментального свойства элементарных частиц в квантовой механике. Соответственно определенная длина волны



Рис. 1. Принципиальные схемы TAS (а) и TOF (б) спектрометров. Пояснения отдельных структурных узлов спектрометров даны в тексте.

нейтронов в требуемом обычно интервале может быть выделена либо за счет дифракции на упорядоченных атомных решетках (кристаллах), либо за счет определения времени пролета нейтронами известного расстояния и, значит, их скорости, связанной с энергией или длиной волны квантовой частицы с ненулевой массой. В итоге все методы в технике нейтронной спектрометрии делятся на "кристаллические" и "времяпролетные". Оба этих базовых метода широко применяются в разнообразных вариантах инструментов для нейтронного эксперимента, причем возможна комбинация различных методов в рамках одного такого прибора.

Существуют два основных класса нейтронных спектрометров — так называемые трехосные спектрометры (в английской аббревиатуре **TAS**: three axis spectrometer) и времяпролетные спектрометры (**TOF**: time-of-flight). Эти два класса приборов позволяют получать информацию о деталях дисперсии (зависимости энергии квазичастицы $\hbar \omega$ от волнового вектора **q**) конкретных мод возбуждений ω (**q**) и обобщенных спектральных характеристиках всего спектра возбуждений, таких как плотность фононных состояний (в англоязычной литературе устоялся термин PDOS — phonon density of states), как функции энергии g(E) или частоты $g(\omega)$ возбуждений¹. Принципиальные схемы этих спектрометров приведены на рис. 1.

На рис. 1а показано, как полихроматический ("белый") нейтронный пучок после отражения под углом Брэгга на монохроматоре становится монохроматическим с номинальной энергией E_i и волновым вектором \mathbf{k}_i . Затем он попадает на исследуемый объект, где в результате взаимодействия с материалом нейтроны изменяют свою энергию и импульс (последний связан также с углом рассеяния). Конкретные величины конечной энергии E_f и волнового вектора \mathbf{k}_f определяются брэгговской дифракцией на кристалле-анализаторе. Далее эти нейтроны, отобранные анализатором, регистрируются детектором.

На рис. 1б показано, как непрерывный полихроматический поток нейтронов, попадая на совокупность двух синхронно вращающихся прерывателей, изготовленных из поглощающего нейтроны материала со щелями для пропускания нейтронов, превращается в последовательность коротких импульсов с энергией E_i . Количество и характеристики таких прерывателей (или "чопперов", от англ. chopper) могут варьироваться в зависимости от требуемых параметров монохроматических импульсов. Значение *E_i* определяется фазовым сдвигом между прерывателями, соотнесенным с пролетным расстоянием L_1 . Энергия рассеянных образцом нейтронов Е_f определяется по времени пролета ими расстояния L₂ от образца до регистрирующего их детектора. Использование позиционно-чувствительных детекторов большой плошали позволяет одновременно регистрировать нейтроны с разными волновыми векторами, что делает эту технику весьма эффективной для получения спектра возбуждений образца в большом объеме пространства параметров переданной энергии и импульса.

Очевидной особенностью экспериментов по нейтронной спектроскопии является необходимость определения энергии нейтронов как до, так и после рассеяния на образце. Действительно, для изучения структурных - или статических свойств вещества основным источником информации является упругое рассеяние нейтронов, т.е. рассеяние без изменения энергии. Сечение упругого рассеяния обычно существенно выше сечения неупругого рассеяния, которое если и проявляется в структурном эксперименте, то только в виде фона, сравнительно слабо изменяющегося в зависимости от угла рассеяния. Поэтому при изучении упругого рассеяния длина волны может определяться только один раз - либо до, либо после рассеяния на образце, так как сравнительно сильное упругое рассеяние само "отбирает" ту же длину волны в другом "плече" дифракционного эксперимента. В экспериментах по нейтронной спектроскопии предметом изучения является не

¹ Энергия связана с частотой через постоянную Планка и с температурой через постоянную Больцмана: $E = hv = \hbar\omega =$ $= k_B T$. Колебания решетки или фононы чаще обсуждают в терминах частоты, тогда как для других возбуждений, в частности электронной природы, более употребительным параметром является энергия, хотя обе величины, конечно, эквивалентны. Примерные соотношения величин для различных единиц измерения энергии, используемых в спектроскопии: 1 мэВ ≈ 0.242 ГГц ≈ 8 см⁻¹ ≈ 11.6 K.



Рис. 2. Трехосный спектрометр IN14 в ИЛЛ (Гренобль, Франция) [5]: *1* – массивная защита монохроматора, *2* – стол образца со сверхпроводящим магнитом, *3* – анализатор, *4* – детектор, каждый в своей защите.

только угловая зависимость сечения рассеяния, но и его зависимость от переданной энергии в акте рассеяния. Поэтому измерения динамики вещества, как правило, являются технически более сложными, трудоемкими и требующими более длительного времени, чем дифракционные эксперименты, поскольку кроме отмеченной относительно слабой интенсивности сигнала неупругого рассеяния нейтронов в них требуется определять энергию нейтронов в обоих "плечах" эксперимента — как до, так и после акта рассеяния на образце.

Примеры практической реализации идей трехосного спектрометра и спектрометра по времени пролета показаны на рис. 2, 3 (TAS- и TOFспектрометры соответственно). Обычно трехосные спектрометры более "открыты" для непосредственного доступа к их отдельным узлам (фото на рис. 2) и поэтому более пригодны для быстрого изменения некоторых элементов приборной конфигурации. TOF-спектрометры чисто внешне могут представлять собой массивный объем, иногда в десятки кубических метров, с менее видимой и доступной внутренней структурой (схема на рис. 3).

Особенностью TOF-спектрометра на рис. 3 в отличие от общей схемы, приведенной на рис. 16, является исходно прерывистая временная структура нейтронного пучка (50 Гц в конкретном варианте источника ISIS). То есть функция первого прерывателя на рис. 16 обеспечивается импульсным источником нейтронов. Различные типы источников нейтронов рассмотрены ниже.

ников нейтронов рассмотрены ниже. *h*ω = . КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

Наряду с приборами по приведенной выше схеме (с некоторыми вариациями в реализации монохроматизации исходного пучка нейтронов) получили распространение TOF-спектрометры, в которых на образец падает полихроматический пучок, а монохроматизация осуществляется для рассеянных нейтронов. Эта схема, получившая название "обратная геометрия" (inversed geometry), в отличие от схемы "прямой геометрии" (direct geometry, представленная на рис. 1б) может быть особенно удобна для импульсных источников нейтронов (например, импульсный ускоритель заряженных частиц с мишенью, служащей источником нейтронов), так как технически проще. Она позволяет работать без механических прерывателей и обеспечивает большой телесный угол регистрации рассеянных нейтронов за счет компактности вторичного спектрометра. Дело в том, что в этой схеме вторая пролетная база L₂, где теперь размещается кристаллический анализатор, не вносит определяющего вклада в энергетическое разрешение спектрометра и, следовательно, может быть сколь угодно короткой для удобства регистрации в широком интервале углов рассеяния. Разрешение спектрометра обратной геометрии определяется прежде всего расстоянием от источника до образца и длительностью нейтронного импульса.

Характерной особенностью спектрометров прямой геометрии является то обстоятельство, что их энергетическое разрешение в наиболее распространенной схеме работы с $E_i > E_f$ улучшается по мере увеличения переданной энергии $\hbar\omega = E_i - E_f$, так как в любом методе точность



Рис. 3. Спектрометр по времени пролета "MARI" на импульсном источнике нейтронов ISIS (Лаборатория Резерфорда—Эплтона, Дидкот, Великобритания) [6]: *1* – прерыватель для уменьшения фона, *2* – ферми-прерыватель для монохроматизации, *3* – образец в криостате, *4*, *5* – многодетекторные системы, обеспечивающие регистрацию нейтронов под углами рассеяния от 3° до 134° в вертикальной плоскости рассеяния.

определения энергии естественным образом лучше при меньших значениях этой энергии. Следовательно, низкоэнергетическая часть спектра измеряется с меньшей точностью. Для "компенсации" этого обстоятельства и получения информации в разных участках измеряемого спектра возбуждений образца может потребоваться несколько измерений с разными значениями E_i . С этой целью конструкция спектрометра прямой геометрии позволяет варьировать значение падающей энергии для выбора наиболее подходящей ее величины. Это осуществляется, например, за счет изменения скорости вращения прерывателей, их относительной фазировки.

В спектрометрах обратной геометрии изменение фиксированной рассеянной энергии обычно не предусматривается. В современных работающих схемах эта энергия практически всегда выбирается за счет отражения от кристалла-анализатора. При измерении спектра возбуждений разрешение такого спектрометра изменяется "естественным" образом, монотонно ухудшаясь по мере увеличения измеряемой энергии возбуждения. Ограничением для подобных спектрометров является то обстоятельство, что рассеянная энергия по ряду причин, как правило, выбирается сравнительно низкой. Это сужает доступную для измерений область в пространстве переданных энергий и импульсов нейтронов. Приборы обратной геометрии могут реализовываться как во времяпролетном, так и в кристаллическом вариантах техники изменения энергии падающих на образец нейтронов.

1. НЕЙТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМНО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И МАГНИТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

Обычно результаты спектроскопических измерений на нейтронном спектрометре представляются в виде так называемого дважды диффе-

ренциального сечения рассеяния $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$, которое определяется как отношение интенсивности (счет зарегистрированных нейтронов в единицу времени dC/dt) в заданном интервале рассеянных углов $d\Omega$ и энергий $d(\hbar\omega)$ к величине этих интервалов и к плотности потока падающих на образец нейтронов j_0 :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{1}{j_0} \frac{dC/dt}{d\Omega d\omega}.$$

Эта величина в теории выражается через функцию волнового вектора **Q** и энергии $\hbar\omega$, которые вследствие законов сохранения энергии и импульса совпадают с переданными в процессе рассеяния моментом **Q** = $\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ и энергией $\hbar\omega = E_i - E_f$, где индексы *i* и *f* относятся к начальному и конечному состояниям нейтрона до и после рассматриваемого процесса рассеяния:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} \hat{S}(\mathbf{Q}, \omega).$$

В этом выражении параметры, относящиеся к нейтрону, вынесены в отдельный, "кинематический", множитель, а сама функция $\hat{S}(\mathbf{Q}, \omega)$ называется законом рассеяния и содержит основные спектральные характеристики изучаемого вещества. При этом фундаментальные количественные характеристики взаимодействия нейтрона и атомов, составляющих вещество, такие как длина (амплитуда) ядерного и магнитного рассеяния, входят в закон рассеяния только как параметрические множители, не меняя существенных функциональных зависимостей. Удобство использования функции рассеяния вместо дважды дифференциального сечения рассеяния заключается в том, что функция рассеяния полностью определяется спектральными свойствами рассеивающей системы, ее температурой, а также импульсом и энергией, полученными системой в результате взаимодействия с нейтроном.

Все детали соответствующего формализма подробно изложены в [1–4, 7, 8]. Из теории следует, что закон рассеяния $\hat{S}(\mathbf{Q}, \omega)$ представляет собой фурье-компоненту функции парных корреляций частиц, входящих в состав вещества. Эти корреляции в пространстве и времени определяют, например, реакцию вещества на изменение положения в пространстве и движения во времени ядер или изменения состояния их электронных оболочек. Именно это определяет важность информации обо всех взаимодействиях в материале, определяющих его физическую природу, которую можно получить при измерении интенсивности неупругого рассеяния нейтронов в спектроскопическом эксперименте.

Ниже кратко рассмотрим основные соотношения, позволяющие понять связь между измеряемыми величинами и физическими характеристиками исследуемых систем.

1.1. Атомная динамика

При рассмотрении ядерного рассеяния нейтронов нужно в первую очередь учитывать, что даже для одного и того же химического элемента длина рассеяния может различаться для его различных изотопов, которые существуют у подавляющего большинства элементов. Кроме того, если ядро имеет ненулевой спин, то также возможны две разные длины рассеяния для двух возможных, различающихся взаимной ориентацией спинов, состояний системы (спин ядра + спин нейтрона) при рассеянии. Только в некоторых специальных случаях может иметь место корреляция в расположении изотопов или ориентации ядерных спинов. Во всех других реальных системах корреляция между различными длинами рассеяния в веществе отсутствует, что приводит к появлению двух составляющих — когерентной и некогерентной компонент рассеяния:

$$\hat{S}(\mathbf{Q},\omega) = b_{\rm coh}^2 S_{\rm coh}(\mathbf{Q},\omega) + b_{\rm inc}^2 S_{\rm inc}(\mathbf{Q},\omega)$$

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

В этой записи, справедливой только для вещества, состоящего из одного химического элемента, закон рассеяния представлен в виде суммы двух слагаемых – когерентной $S_{\rm coh}$ и некогерентной $S_{\rm inc}$ компонент закона рассеяния. Они "взвешены" с соответствующими длинами рассеяния – средней по всем изотопам с учетом их концентрации и двум спиновым компонентам каждого изотопа: когерентной длины рассеяния $b_{\rm coh} = \overline{b}$ и некогерентной длины рассеяния $b_{\rm coh} = \overline{b}$ и некогерентной длины рассеяния $b_{\rm inc}^2 = \overline{b^2} - \overline{b}^2$, которая выражается через дисперсию распределения длин ядерного рассеяния по изотопам и спиновым ориентациям².

Если выбранный химический элемент содержит всего один изотоп с нулевым спином ядра, то некогерентная составляющая рассеяния выпадает, так как $b_{inc} = 0$. В отдельных случаях при наличии у химического элемента изотопов с положительной и отрицательной амплитудами рассеяния можно подобрать такой изотопический состав образца, в котором $b_{\rm coh} = 0$, и таким образом подавить когерентное рассеяние. Различие амплитуд нейтронного рассеяния у изотопов одного элемента позволяет извлекать динамические характеристики этого элемента в сложных многокомпонентных соединениях за счет сопоставления интенсивности рассеяния изотопно-замещенными составами - так называемый метод изотопического контраста в рассеянии нейтронов.

Длины рассеяния нейтронов для большого количества изотопов химических элементов хорошо известны и сведены в таблицы [9, 10]. Почти все они по абсолютной величине находятся в интервале (0.1–1) × 10⁻¹² см, что дает типичные значения интегральных сечений рассеяния $\sigma = 4\pi b^2$ порядка 1–10 барн (1 барн = 10⁻²⁴ см²). Отметим наиболее заметное и важное исключение для водорода – некогерентное рассеяние на протоне ¹Н необычно велико, и его сечение для связанного в веществе атома водорода составляет ~80 барн.

Разделение ядерного рассеяния на когерентную и некогерентную составляющие имеет важный физический смысл: когерентное рассеяние определяется коллективными свойствами всего ансамбля атомов в веществе, согласованными их движениями, тогда как некогерентное рассеяние "отслеживает" движения только одного атома. Некогерентное рассеяние возникает также в си-

² Спиновая некогерентность при взаимодействии нейтрона с ядром, несущим спин, имеет двоякую природу, обусловленную возможностью рассеяния нейтрона на ядре как с переворотом спина, так и без его переворота, при равновероятной ориентации ядерных спинов в образце. Изотопическая некогерентность определяется процессами рассеяния на ядре без переворота спина нейтрона. Когерентное рассеяние также происходит без изменения спиновых состояний нейтрона и ядра.

стемах с нарушенным дальним порядком, в том числе при наличии внутренней диффузии составляющих вещество атомов или молекул. Разумеется, оба слагаемых имеют разную функциональную зависимость от волнового вектора и энергии.

Когерентное рассеяние $S_{\rm coh}(\mathbf{Q},\omega)$ в упорядоченных кристаллах имеет четко выраженную пиковую структуру в зависимости от волнового вектора и энергии. Это позволяет экспериментально определять кривые дисперсии коллективных возбуждений $\omega_j(\mathbf{q})$ для всех ветвей спектра. Количество разных ветвей *j* зависит от типа возбуждений и особенностей структуры — например, в фононном спектре кристалла с *r* атомами в примитивной ячейке имеются 3*r* таких ветви, которые можно идентифицировать и различать по интенсивности рассеяния, зависящей от векторов поляризации или волновых функций фононов.

Кривые дисперсии $\omega_{h}(\mathbf{q})$ коллективных возбуждений (фононов, магнонов) содержат детальную информацию о природе и характере совокупности взаимодействий в веществе. Именно с целью определения этих соотношений в монокристаллических образцах были первоначально использованы и получили впоследствии распространение упомянутые выше трехосные спектрометры (TAS). Они позволяют определять компоненты вектора переданного импульса **Q** и величины передачи энергии $\hbar\omega$ с необходимой точностью, что обеспечивает сканирование выбранных интервалов этих параметров в достаточно большом объеме фазового пространства (**Q**, ω) с целью измерения интенсивности когерентного рассеяния $S_{coh}(\mathbf{Q},\omega)$.

При некогерентном рассеянии получаемая информация об индивидуальных движениях частиц вещества носит менее детальный характер, однако ее извлечение во многих случаях предоставляет уникальные сведения о межчастичном взаимодействии. Например, в материалах с преобладанием некогерентного рассеяния можно измерить функцию плотности фононных состояний $g(\omega)$, которая является интегральной характеристикой спектра колебаний. Эта функция отражает основные особенности атомной динамики вещества, отвечающие за совокупность его важнейших физических (термодинамических) свойств, таких как теплоемкость, средняя энергия колебаний и т.п. Спектрометры по времени пролета (TOF) прямой или обратной геометрии исходно были ориентированы как раз на изучение этих спектров. При этом изотропия некогерентного рассеяния позволяла, с одной стороны, использовать более доступные в нужных количествах поликристаллические (порошковые) образцы новых материалов. С другой стороны, можно было увеличивать интегральную интенсивность за счет расширения детектирующих систем на возможно больший интервал углов рассеяния.

Позднее было показано, что, используя позиционно-чувствительную детектирующую систему, обеспечивающую широкую апертуру по углу рассеяния, включая достаточно большие углы, удается достичь условий "некогерентного приближения" даже для веществ с преимущественно когерентным сечением рассеяния [11] при условии использования поликристаллических (порошковых) образцов. Это справедливо для большинства порошковых образцов неорганических материалов при достижении интервала передачи импульса более $|\mathbf{Q}| \sim 6-7 \ \ddot{\mathbf{A}}^{-1}$. С другой стороны. современные TOF-спектрометры прямой геометрии (рис. 4), с помощью которых получают детальную информацию о совокупности углов рассеяния и энергии рассеянных нейтронов, позволяют изучать спектральные характеристики не только порошковых материалов, но и в случае монокристаллических образцов извлекать данные о кривых дисперсии коллективных возбуждений, составляя таким образом определенную конкуренцию парку трехосных спектрометров.

В заключение раздела обратимся к ярко выраженной температурной зависимости для сечения рассеяния нейтронов. Она отражает общее для закона рассеяния так называемое условие детального равновесия (detailed balance factor):

$$\hat{S}(-\mathbf{Q},-\omega) = \exp(-\hbar\omega/k_{\rm B}T)\hat{S}(\mathbf{Q},\omega),$$

которое связывает вероятности рассеяния (или интенсивности) для прямого процесса рассеяния (\mathbf{Q}, ω) и обратного процесса ($-\mathbf{Q}, -\omega$). Для центро-симметричных кристаллических решеток, которые представляют основное большинство структур известных материалов, можно не разделять процессы с \mathbf{Q} и $-\mathbf{Q}$. Фактор детального равновесия указывает на бо́льшую интенсивность процессов рассеяния с положительной передачей энергии $\hbar\omega = E_i - E_f > 0$, что становится особенно существенным при $\hbar\omega > k_{\rm B}T$. Это определяет предпочтительное использование инструментальных конфигураций с $E_i > E_f$ на практике при проведении экспериментов по нейтронной спектроскопии, особенно при низких температурах образца.

Вследствие резкой температурной зависимости фактора "детального равновесия" иногда удобно оперировать не законом рассеяния, а динамической восприимчивостью системы $\chi(\mathbf{Q}, \omega)$, которая в общем случае является комплексной функцией. Ее мнимая часть, описывающая процессы диссипации энергии в системе, оказывается связанной с законом для неупругого рассеяния нейтронов:

$$S(\mathbf{Q},\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\chi''(\mathbf{Q},\omega)}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_{\rm B}T)}.$$

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022





Рис. 4. Схема спектрометра CNCS для холодных нейтронов с прерывателями на импульсном источнике нейтронов SNS (Oak Ridge, USA). Отмечены положения прерывателей, работающих с разной частотой вращения. Верхняя часть защиты нейтроновода от источника до образца и детекторного банка открыты для наглядности [22].

Очевидно, что мнимая часть обобщенной восприимчивости уже не содержит "тривиальной" температурной зависимости условия детального равновесия, и возможные физические эффекты температуры оказываются не замаскированными "простыми" факторами типа заселенности возбужденных состояний.

Связь с обобщенной восприимчивостью напоминает о существовании определенных законов или "правил сумм", которым подчиняются компоненты этой восприимчивости (например, соотношения Крамерса—Кронига и др.) и, соответственно, закон рассеяния нейтронов. Эти "правила" задокументированы в цитированной литературе и составляют набор существенных условий для анализа эксперимента и проверки полноты выполненных измерений.

Понятие обобщенной динамической восприимчивости особенно удобно использовать в случае магнитных систем, поскольку для них часто имеются результаты макроскопических измерений статической магнитной восприимчивости, с которыми (в интегральной форме) должны согласовываться результаты нейтронного эксперимента. Некоторые особенности магнитного рассеяния нейтронов затронуты в следующем разделе.

1.2. Магнитные возбуждения

Магнитное рассеяние нейтронов в основном связано с дипольным взаимодействием магнитного момента нейтрона и электронов незаполненных электронных оболочек, находящихся в

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

электронном облаке вокруг ядра. Это взаимодействие пропорционально произведению магнитных моментов нейтрона и электронной оболочки и в конечном итоге аналогично ядерному, так что сечение магнитного рассеяния можно записать в виде

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} \left(\gamma r_e\right)^2 S_{\text{mag}}(\mathbf{Q}, \omega),$$

где $\gamma = 1.9132$ — экспериментальная константа (гиромагнитное отношение для момента нейтрона), $r_e = e^2/(m_e c^2) = 0.28179 \times 10^{-12}$ см — "классический" (электромагнитный) радиус электрона, а закон рассеяния связан с динамической магнитной восприимчивостью. Соответственно, произведение $\gamma r_e \approx 0.54 \times 10^{-12}$ см является мерой интенсивности магнитного взаимодействия нейтрона с веществом. Оно по порядку величины совпадает с характерными длинами ядерного рассеяния.

В магнитном рассеянии нет аналога изотопической некогерентности ядерного рассеяния, так как все изотопы одного элемента обладают одинаковыми электронными оболочками. Точно также магнитное рассеяние от строго упорядоченной системы магнитных моментов будет когерентным. Некогерентная составляющая возникает, например, при наличии диффузного движения или беспорядка по направлениям магнитных моментов.

Наличие дипольного взаимодействия между магнитным моментом нейтрона и локальным магнитным моментом в веществе позволяет изу-

чать магнитные возбуждения. Под ними в общем случае понимаются как одноузельные возбуждения типа переходов между расщепленными в кристаллическом электрическом поле (КЭП) уровнями локализованных *f*-электронов, так и коллективные возбуждения магнитной подсистемы, а также различные виды возбуждений неупругого диффузного или квазиупругого типа.

Коллективные возбуждения магнитно-упорядоченных систем, например магноны, изучаются методами и на экспериментальных установках, которые подобны тем, что используются для спектров атомных колебаний. Остановимся немного подробнее на возбуждениях другого типа, специфичных для магнитных систем.

В редкоземельных (РЗ) соединениях в отличие от переходных *d*-металлов (в которых полный магнитный момент определяется только спином S) магнитный момент в силу спин-орбитального взаимодействия связан с полным моментом J == L + Sдля *f*-электронной оболочки (предполагается LS-тип электронного спаривания). Кристаллическое электрическое поле в той или иной мере снимает вырождение с основного *J*-мультиплета, что и определяет низкотемпературные свойства таких соединений [12–14]. Магнитно-дипольные переходы между уровнями КЭП соответствуют области энергий тепловых нейтронов, что определяет эффективность нейтронной спектроскопии для изучения свойств РЗ-систем, особенно металлов, для которых оптическая спектроскопия затруднена.

Закон рассеяния на уровнях магнитного РЗиона, расщепленных КЭП, представляет собой совокупность пиков, энергетическое положение которых определяется энергией возможных магнитно-дипольных переходов. Измеряемый спектр неупругого рассеяния нейтронов содержит информацию как об энергии, так и о волновых функциях состояний f-электронов. Обычно экспериментальные спектры для f-состояний, возникших в результате расщепления основного спин-орбитального мультиплета в КЭП, интерпретируются в зависимости от релаксационных свойств магнитной подсистемы и роли кооперативных эффектов.

Магнитное рассеяние определяется вектором намагниченности образца и имеет более сложную форму сечения по сравнению с ядерным. Эта форма сохраняется и для других типов магнитного рассеяния по сравнению с рассмотренным выше случаем локализованного на ионах полного момента. Например, в металлах в случае гибридизации *f*-электронов РЗ-иона с электронами проводимости можем получить особое состояние ионов, которое называется промежуточно-валентным (intermediate valence state или mixed-valence state) [15]. В этом состоянии когерентно смешаны конфигурации РЗ-иона с разным числом *f*-электронов, и оператор магнитного взаимодействия нейтрона имеет более сложную форму.

Как отмечалось выше, для спектральной функции $S(\mathbf{Q}, E, T)$, во-первых, реализуется принцип детального равновесия, т.е. при $T \to \infty$ спектральная часть, соответствующая отрицательной передаче энергии при рассеянии (neutron energy gain), имеет интенсивность, равную интенсивности части с положительной передачей энергии (neutron energy loss), а при $T \rightarrow 0$ вся интенсивность рассеяния сосредоточена в части с положительной передачей. Во-вторых, в силу больцмановской статистики системы локализованных моментов при конечном числе энергетических уровней основного мультиплета интеграл по энергии по всему спектру при заданном **Q** есть величина постоянная при всех температурах. Этот интеграл (конечно, с учетом упругого и квазиупругого магнитного рассеяния), будучи приведенным к Q = 0 и проинтегрированным по телесному углу, равен полному магнитному сече-РЗ-иона, определяемому величиной нию квадрата магнитного момента $|\mathbf{M}|^2 = |(1/2g_I)\mathbf{J}|^2 =$

$$=(1/2g_J)^2 J(J+1)\mu_B^2$$
 как

$$\sigma_{\text{mag}} = 4\pi \left(\frac{\gamma r_e}{2\mu_B}\right)^2 |\mathbf{M}_{\perp}|^2 = 4\pi \left(\frac{\gamma r_e}{2\mu_B}\right)^2 \frac{2}{3} |\mathbf{M}|^2 \approx (0.61 \text{ GapH}/\mu_B^2) |\mathbf{M}|^2.$$

Количественно эта связь означает, что $M \cong 1.3 \,\mu_B$ дает величину $\sigma_{mag} \sim 1$ барн. Отметим, что характерные величины магнитных моментов основных мультиплетов РЗ-ионов приходятся на диапазон 1...10 μ_B , т.е. характерные величины магнитных сечений близки к сечениям ядерного рассеяния. Сдругой стороны, характерные энергетические расщепления $E_m - E_n$ уровней основного мультиплета в кристаллическом поле составляют 1—100 мэВ. Это позволяет использовать для нейтронной спектроскопии *f*-электронных возбуждений ту же экспериментальную технику, что и для спектроскопии атомных колебаний (фононов).

Совпадение характерных масштабов интенсивностей ядерного и магнитного рассеяния в нейтронной спектроскопии наряду с удобством использования одной и той же экспериментальной техники создает проблему — необходимость их количественного разделения при интерпретации экспериментальных результатов. Это реализуется несколькими алгоритмами, прежде всего при сопоставлении спектров изоструктурных соединений, одно из которых вместо магнитных РЗ-ионов содержит лантан или лютеций. Наиболее надежный способ — это использование поляризационного анализа при неупругом рассеянии нейтронов. К сожалению, эта методика сопряжена с существенной потерей интенсивности полезного сигнала (1.5–2 порядка величины). Практические аспекты всех этих методов обсуждаются, например, в [13].

В заключение раздела отметим особенности методики, обусловленные наличием материалов, содержащих сильно поглощающие тепловые нейтроны элементы, такие как Sm, Gd, Cd, B и ряд других. Для существенного ослабления нейтронного пучка достаточно пластины толщиной ~0.1 мм такого материала, что делает практически невозможным измерения спектров образцов, содержащих эти элементы в естественном виде. Здесь так же, как и в случае упомянутого выше метода изотопического контраста, может помочь использование непоглощающих нейтроны изотопов одного и того же химического элемента. Действительно, проблему удается обычно решить, используя для приготовления образцов материалы, содержащие малопоглощающие изотопы, такие как ¹¹B, ¹⁵⁴Sm, ¹¹⁰Cd и другие. В некоторых случаях фундаментальный научный интерес заставляет изучать даже дважды изотопически-замещенные образцы [16]. Однако это делает такие измерения уникальными из-за исключительно высокой стоимости большинства стабильных изотопов необхолимой чистоты.

2. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ НЕЙТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Оптимизация измерений нейтронного рассеяния с использованием той или иной экспериментальной техники существенным образом зависит от источника нейтронов, на котором базируется тот или иной инструмент. Так, основным типом источников в начале массового развития методов рассеяния нейтронов для исследования вешества стали ядерные реакторы, появившиеся в 50-х годах прошлого столетия. В них воспроизводится постоянный во времени поток нейтронов, полезная плотность которого пропорциональна мощности ядерного реактора и зависит от особенностей конструкции его активной зоны. Выделение определенной длины волны нейтронов на таких источниках выполнялось преимущественно методом дифракции на кристаллах. Времяпролетная техника также применялась и применяется по настоящее время на реакторных источниках нейтронов. Этот тип источников фактически достиг предела возможностей повышения интенсивности потока нейтронов в замедлителе к 80-м годам.

В дальнейшем, особенно в последние десятилетия, получили приоритетное распространение импульсные источники нейтронов как менее радиационно-опасные физические установки и приближающиеся — даже превосходящие (проект ESS, Швеция) — стационарные реакторы по среднему потоку, не говоря уже о максимуме в импульсе. Нейтронный поток этих источников уже имеет подходящую временную структуру, что благоприятствует широкому распространению на них именно времяпролетной техники.

2.1. Особенности развития источников нейтронов

Экспериментальные исследования спектров возбуждений в веществе методами нейтронной спектроскопии выполняются как на стационарных, так и на импульсных источниках, которые представляют собой сложные и дорогостоящие физические установки. В мире в настоящее время существует около 20 источников нейтронов подобных типов.

Стационарные источники – это в основном специализированные ядерные реакторы, использующие цепную реакцию деления топлива, высокообогащенного изотопом урана ²³⁵U, с предельно компактной активной зоной. Количество таких установок в мире постепенно сокращается из-за выработки их ресурса после бурного всплеска их появления в 50-х и 60-х годах прошлого столетия и ужесточения требований по безопасности. Например, в последние годы (2018–2019) закрыты реакторы "Orphée" в Центре исследований в Сакле (Франция), где базировалась Лаборатория Леона Бриллюэна (LLB), реактор "BeR-II" в Центре Гельмгольца в Берлине (Германия), NRU в Канадском национальном центре, которые присоединились к списку ранее закрытых реакторов, в частности HFBR в Брукхейвенской национальной лаборатории (США). В то же время появляются новые реакторные источники, такие как FRM-2 в центре Майер-Лейбница (Гархинг, Германия) и OPAL (центр ANSTO в Австралии), готовятся к полноценной работе реакторы CARR в Пекине (Китай) и ПИК в Гатчине (Россия). Наиболее высокопоточный источник реакторного типа был запущен в начале 70-х годов в Европейском Институте Лауэ-Ланжевена (ILL, Гренобль, Франция), который и в настоящее время остается лидирующим в этом классе установок.

Импульсные источники нейтронов постоянно развиваются в течение последних десятилетий. Они используют иной физический процесс, а именно возбуждение тяжелых ядер высокоэнергетическими протонами, что приводит к выбросу нескольких нейтронов из возбужденного ядра. Этот процесс можно охарактеризовать как "испарение" нейтронов с поверхности ядра (в англоязычной литературе используется термин "spallation", так что подобные источники называют "spallation source"). То есть импульсный источник этого типа сопряжен с ускорителем заряженных частиц. В зависимости от характеристик этого ускорителя, типа мишени и замедлителей изменяются такие важнейшие параметры импульсного источника, как временная длительность (ширина) импульса, количество импульсов в секунду, мощность (средняя по времени и "пиковая", в максимуме импульса). Из-за отсутствия необходимости использования делящихся изотопов импульсные источники нейтронов считаются более экологичными, чем источники реакторного типа. В связи с этим в настоящее время им отдается предпочтение, несмотря на то, что они в большинстве своем уступают реакторным источникам в величине среднего по времени потока нейтронов. Импульсные источники со сравнительно малой мощностью, например установка "Факел" в Институте атомной энергии им. И.В. Курчатова в Москве или IPNS в Аргоннской национальной лаборатории в США, уже выведены из эксплуатации. Современные источники подобного типа постепенно наращивают свои параметры по мощности и представлены в различных странах, например ISIS в Великобритании, J-PARC в Японии, SNS в Ок-Риджской Национальной лаборатории (США), недавно введенный в эксплуатацию CSNS в Китае. В ближайшие годы ожидается ввод в строй нового Европейского источника ESS в Швеции. Этот самый мощный в мире импульсный источник должен даже по среднему потоку нейтронов (при средней мощности порядка 5 МВт) сравняться с лучшим реакторным источником ILL (тепловая мощность 57 МВт), не говоря уже о значениях мгновенного потока нейтронов в импульсе.

Отметим, что имеются специальные "гибридные" типы источников нейтронов. Например, в Швейцарии работает установка SINQ на базе ускорителя, но с непрерывным по времени потоком. В России в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне на протяжении десятилетий развивается импульсный источник реакторного типа ИБР-2 с достаточно высокой средней/импульсной мощностью (2 МВт/1600 МВт), в котором нейтронный поток рождается в ядерном реакторе, кратковременно — на время вспышки переводимом из подкритического в надкритический режим.

Остается добавить, что в любом из источников нейтроны рождаются с очень высокими энергиями (по сравнению с энергиями, характерными для взаимодействий в конденсированных средах) в несколько мегаэлектронвольт (МэВ). Для изучения структуры и динамики требуются так называемые тепловые нейтроны со значительно меньшими энергиями – масштаба десятка миллиэлектронвольт (мэВ). Замедление первичных нейтронов осуществляется в среде замедлителя (moderator). Наиболее эффективно процесс замедления происходит в водородсодержащих средах, обычно в обыкновенной или тяжелой воде. Использование тяжелого изотопа водорода – дейтерия – связано с его меньшим сечением поглошения нейтронов, что дает ряд существенных преимуществ при оптимизации нейтронных приборов. Спектр замедленных в такой среде нейтронов подчиняется законам статистической физики и оказывается близок к максвелловскому спектральному распределению частиц по скоростям для идеального газа, находящегося в термодинамическом равновесии с температурой нейтронного замедлителя. Получающееся таким образом распределение нейтронов называют тепловым спектром, его средняя температура (максимум распределения по энергии) и ширина близки к "комнатной" температуре ~300 К (или ~30 мэВ). Для увеличения плотности потока нейтронов в области более низких и более высоких энергий в зоне замедления устанавливают так называемые "холодные" или "горячие" источники, в которых спектр нейтронов локально термализован до температуры этого источника. Наиболее часто применяют жидкий дейтерий при температуре кипения 24 К в качестве "холодного источника" и нагретый блок графита при температуре ~2300-2500 К в качестве "горячего источника". Получаемые при этом распределения нейтронного потока смещены примерно на порядок величины соответственно в сторону низких или высоких энергий по сравнению с тепловым спектром.

В большинстве современных реакторных нейтронных центров реализуются два варианта размещения спектрометров: в зале реактора для того, чтобы максимально приблизиться (ради повышения светосилы) непосредственно к физическому источнику потока нейтронов (замедлителю вблизи активной зоны реактора) и в так называемом нейтроноводном зале. В нем приборы размещены на нейтроноводах, представляющих собой специальные каналы для транспортировки нейтронов на значительные расстояния, до нескольких десятков метров, использующие высокотехнологичные зеркала в качестве стенок. По сути нейтроноводы аналогичны световодам, использующим физическое явление полного внутреннего отражения излучения. Существенная количественная разница заключается в гораздо меньших значениях критического угла (доли градуса), обеспечивающего транспортировку нейтронов. При этом сами значения критических углов захвата нейтронного потока уменьшаются пропорционально длине волны нейтронов. Следовательно, нейтроноводы наиболее эффективны для транспортировки холодных нейтронов по сравнению с тепловыми и тем более горячими нейтронами. Технологический прогресс последних лет в изготовлении нейтронных зеркал на основе многослойного напыления позволил значительно увеличить критический угол захвата. Однако эффективное использование нейтроноводов для оптимизации транспорта нейтронов сравнительно высоких энергий ограничивается как соответствующим уменьшением вероятности отражения

Нейтронный источник	Приборы для изучения динамики вещества методами неупругого рассеяния нейтронов	Приборы для изучения структуры вещества методами упругого рассеяния нейтронов	Приборы, не использующие методы рассеяния нейтронов
ISIS	8	22	7
(Rutherford Appleton Laboratory, Didcot, United Kingdom)			
SNS	7	11	2
(Oak-Ridge National Laboratory, TN, USA)			
J-PARC	6	11	4
(Ibaraki Quantum Beam Research Center, Tokai, Japan)			
ILL	14	25	8
(European Neutron Centre, Grenoble, France)			
FRM-2	11	16	17
(Heinz Maier-Leibnitz Zentrum,			
Garching bei München, Germany)			
NIST	9	11	9
(Center for Neutron Research, Gaithersburg MD, USA)			

Таблица 1. Структура приборного парка ряда нейтронных центров мира

нейтронов от зеркала, так и его повышенной сто-имостью.

Нейтроноводы впервые массово были применены на высокопоточном реакторе в ILL и оказались очень удобным техническим решением, позволяющим кратно умножать количество приборов и проводить исследования в условиях пониженного экспериментального фона. Изначально концепция серии нейтроноводов, выводящих пучки нейтронов подальше от зоны, предполагала их использование в приборах, которые адаптировались к характеристикам того или иного нейтроновода. В настоящее время тенденция сменилась в том направлении, что современные нейтронные спектрометры требуют специально адаптированных нейтроноводов с максимальной оптимизацией их транспортной способности под нужды именно этого прибора. Подобная смена концепции приводит к перестройке изначальной схемы распределения нейтроноводов на реакторных источниках нейтронов.

На импульсных источниках, для которых характерно наличие сравнительно длинной первой пролетной базы от источника до прибора, необходима оптимизация нейтроноводов по форме и распределению критического угла отражения по длине. Это позволяет улучшить рабочие параметры существующих приборов и является абсолютно обязательным условием для проектируемых спектрометров уже на уровне концепции, как это происходит, например, при формировании приборного парка для нового Европейского источника ESS (г. Лунд, Швеция).

2.2. Структура приборного парка мировых центров, совершенствование TAS- и TOF-техники, оборудование для создания условий на образце

Структура приборного парка. Для наиболее развитых современных источников нейтронов характерно наличие от 20 до 40 приборов для исследований вещества с помощью рассеяния нейтронов (как упругого, так и неупругого), а также до десятка других приборов, использующих нейтроны при исследованиях другими методами (ядерная физика, томография и получение изображения объектов, облучение, мюонная спектрометрия). В табл. 1 собраны данные по приборному парку некоторых источников нейтронов, включающих как импульсные (ISIS, J-PARC, SNS), так и реакторные (ILL, FRM-2, NIST) установки. В колонке "неупругое рассеяние" сведены спектрометры типа TAS и TOF, в колонке "упругое рассеяние" объединены порошковые и монокристальные дифрактометры, приборы для изучения малоуглового рассеяния и нейтронные рефлектометры.

Из табл. 1 видно, что в ведущих мировых центрах доля приборов для нейтронной спектроскопии составляет 30–40% от общего числа приборов, использующих рассеяние нейтронов для изучения свойств вещества. На среднепоточных источниках нейтронов относительное количество инструментов для изучения структуры (упругое рассеяние) обычно выше.

В зависимости от типа нейтронного источника приборный парк для экспериментов по рассеянию нейтронов может выглядеть по-разному. Для импульсных источников очевидно преобладание времяпролетных методов с отдельными вариантами, позволяющими изучать монокристаллы. На реакторных источниках, наоборот, использование кристаллической техники выделения длины волны нейтронов более предпочтительно. Поэтому доля трехосных спектрометров нейтронов соизмерима или выше, чем спектрометров по времени пролета в спектроскопическом сегменте парка. Отметим, что TOF-техника используется в некоторых других приборах, например для изучения малоуглового рассеяния нейтронов, и рефлектометрах.

Совершенствование TOF- и TAS-техники. ТОFспектрометры прямой геометрии в большинстве конструкций используют времяпролетный метод определения энергии нейтронов как до, так и после рассеяния на образце. В падающем пучке располагается система прерывателей с различными характеристиками и назначением, которая формирует временную структуру пучка и нужна как в случае реакторных, так и импульсных источников нейтронов.

Особенностью времяпролетных приборов прямой геометрии на импульсных источниках с короткой вспышкой (ISIS, SNS) является возможность существенного расширения диапазона передачи энергий и получения достаточно высокого разрешения (до 1-2% по упругой линии) для тепловых и эпитепловых нейтронов (энергии до 200-300 мэВ и выше). Эта возможность реализуется оптимальным образом, т.е. с сохранением высокой светосилы, в случае, когда длительность нейтронной вспышки на мишени не превышает 10-20 мкс, а замедлитель достаточно вспышки, сохраняя ее длительность.

Особое место среди нейтронных спектрометров занимают трехосные спектрометры, которые, как было сказано выше, широко применяются только на реакторных источниках. В них способ определения энергии до и после рассеяния одинаков и осуществляется за счет дифракции на кристаллах — монохроматоре и анализаторе. При этом характерные углы захвата (расходимости) рассеянного пучка примерно сопоставимы с подобными характеристиками падающего пучка и составляют единицы тысячных долей стерадиана. Такие спектрометры позволяют сконцентрироваться практически на любой выбранной области интересующих исследователей углов рассеяния и переданных энергий, сравнительно быстро и в широких пределах изменять конфигурацию и требуемое энергетическое и угловое разрешение. Для этого современные трехосные спектрометры, как правило, оснащены сложными фокусирующими монохроматорами с несколькими рабочими кристаллическими отражающими плоскостями, а также сменными коллиматорами. Они могут работать как в прямой, так и обратной геометрии, хотя по ряду причин наиболее оптимальной во многих случаях оказывается обратная геометрия с фиксированной рассеянной энергией на анализаторе.

Использование дифракции на кристаллах для выделения заданной длины волны нейтронов сопряжено с необходимостью подавления рассеяния второго и более высоких порядков по длине волны нейтрона на трехосных спектрометрах и некоторых спектрометрах обратной геометрии. Это осуществляется с помощью различных фильтров из ориентированного пиролитического графита в тепловой области энергий или поликристаллического бериллия в случае более низких энергий. В последнее время для спектрометров, работающих в основном с холодными нейтронами (энергии ниже 10 мэВ), получили распространение механические селекторы скоростей. Применение таких устройств в тепловой области спектра ограничено необходимостью использования более высоких скоростей вращения селекторов, что трудно совместимо с большими поперечными размерами используемых пучков нейтронов.

Возможности повышения потока нейтронов на образце

Первичный пучок. Увеличение потока нейтронов в источнике представляет собой очевидный путь к повышению производительности приборного парка. Несмотря на колоссальную дороговизну этого пути, он, тем не менее, реализуется, и новые улучшенные источники появляются с определенной периодичностью по мере развития технологий создания таких устройств. Конечно, приборный парк изначально "подстраивается" под источник. Но и в пределах "жизни" одного источника обновление парка и повышение производительности приборов являются необходимой и даже "рутинной" работой.

Формирование потока нейтронов в современных источниках нейтронов происходит по законам физической статистики. Это означает, что по мере удаления от источника поток уменьшается, причем уменьшение происходит сравнительно быстро и пропорционально квадрату расстояния от источника. Использование нейтроноводов частично уменьшает скорость этого падения, однако из-за увеличения числа отражений от нейтронных зеркал и их не 100%-ной вероятности уменьшения потока с расстоянием полностью избежать нельзя. Поэтому наиболее светосильные приборы, особенно в области тепловых и более высоких энергий, несмотря на практически неизбежно увеличенный инструментальный фон, обычно находятся как можно ближе к источнику.

Дальнейшее формирование наиболее оптимального пучка падающих на образец нейтронов зависит от используемой техники — кристаллической или времяпролетной, а также от наличия или отсутствия нейтроновода в этом плече спектрометрического тракта. Увеличение потока нейтронов в этом случае практически всегда достигается за счет использования пространственной фокусировки первичного нейтронного пучка.

Эта фокусировка может осуществляться непосредственно отражающим кристаллом-монохроматором, изогнутым в соответствии с выбранными расстояниями от монохроматора до источника и до образца. Такой фокусирующий монохроматор играет роль фокусирующей линзы в оптике. При наличии фокусирующего нейтроновода от первичного источника он формирует пространственный максимум потока либо сразу на образце, либо на выходе из нейтроновода. В последнем случае этот максимум становится новым "источником" нейтронов для последующего использования, например отражения от кристалла-монохроматора. При использовании пространственной фокусировки увеличение потока на образце фактически достигается за счет увеличения угловых размеров источника – он как бы приближается к образцу. Получается, что реальные размеры источника заменяются размерами монохроматора (аналогично соотношению большая/маленькая линза при формировании интенсивности в оптическом фокусе). Отметим, что при этом размывается угловое распределение в падающем на образец пучке, т.е. падает чувствительность прибора к измерению угловых отклонений нейтронов в процессе рассеяния.

Здесь следует отметить особенность трансформации фазового объема в специальном случае применения концепции "виртуального источника" при использовании фокусирующих кристаллов-монохроматоров. "Виртуальный источник" представляет собой сравнительно узкую щель, устанавливаемую в падающем из первичного источника на монохроматор пучке нейтронов на расстоянии, равном расстоянию от монохроматора до образца. Это также может быть выход из фокусирующего нейтроновода. Для такого "виртуального" источника в условиях "идеальной" фокусировки на образец энергетическое разрешение в пучке, достигающем образца, практически не зависит от размеров монохроматора и первичного источника. Этот эффект позволяет выигрывать в интенсивности такого кристаллического спектрометра до 10—15 раз за счет увеличения расходимости пучка (т.е. увеличения размеров первичного источника и самого кристалла-монохроматора) без потери чувствительности спектрометра к передаче энергии, что может быть важно для ряда приложений нейтронной спектроскопии.

При рассмотрении особенностей пространственной фокусировки сталкиваемся со "статистической" природой нейтронного пучка. Согласно теореме Лиувилля в любой замкнутой системе плотность частиц в объеме фазового пространства (т.е. пространства положений и скоростей частиц) остается неизменной. Увеличение интенсивности, или в данном случае потока нейтронов, возможно только за счет увеличения объема фазового пространства, в частности, за счет увеличения размеров источника. При пространственной фокусировке происходит также трансформация формы объема в фазовом пространстве, что не запрещено теоремой Лиувилля – при уплотнении по положениям в прямом пространстве пропорционально увеличивается разброс по сопряженным координатам – углам падения.

На практике эти законы означают, что при желании увеличить разрешение нейтронного спектрометра приходится "отсеивать" ненужные нейтроны, выходящие за пределы желаемой ширины функции разрешения. Это неизбежно ведет к потере светосилы нейтронных спектрометров при улучшении их разрешающей способности. Конечно, важно найти способы не отбрасывания "плохих" нейтронов, а возвращения их в пределы нужной ширины без потери интенсивности, что должно увеличить производительность и информативность экспериментов по рассеянию нейтронов.

Теорему Лиувилля можно было бы "обойти" за счет возможности обмена энергии, т.е. делая систему нейтронов незамкнутой. Однако до сих пор, по-видимому, не было не только реализации подобного подхода, но и сформулированных в литературе предложений по его осуществлению (кроме, может быть, [17]). Здесь следует заметить, что применяемый для ультрахолодных нейтронов способ дополнительного "охлаждения" пучка нейтронов за счет эффекта Допплера (отражение от "убегающих" лопаток "нейтронной турбины" [18]) не нарушает указанную выше теорему уменьшение продольной составляющей скорости приводит к соответствующему увеличению угловой расходимости и площади сечения пучка нейтронов. Это относится и к другим типам потенциальных сил, способных воздействовать на нейтронный пучок, как, например, в случае гравитации или постоянного магнитного поля.

В то же время изменение спектрального распределения нейтронов в равновесии с замедлителем при изменении температуры последнего как раз представляет собой случай обмена между нейтронами и внешней средой, в котором не соблюдены условия теоремы Лиувилля. Если предположить, что в замедлителе, охлажденном, например, до температуры 1 К, находится нейтронный газ в тепловом равновесии с ним, то ширина этого распределения будет тоже порядка 1 К или 0.1 мэВ, что является хорошим энергетическим разрешением даже для многих экспериментов с "холодными" нейтронами, не говоря о "тепловых" и "горячих". Если можно было бы транспортировать некий объем этого нейтронного газа в направлении образца с заданной скоростью, или наоборот, перемещать образец с нужной скоростью внутри этого газа. то имели бы поток нейтронов на образце с узкой энергетической шириной. Осуществимы ли на практике такие эксперименты?

Рассеянный пучок. Тем или иным способом созданный пучок падающих на образец нейтронов претерпевает рассеяние на различные углы и с изменением энергии. Интенсивность этого рассеяния как функция $S(\mathbf{Q}, \omega)$ переданных образцу нейтронами импульса **Q** и энергии *h*ω содержит исчерпывающую информацию о динамике исследуемого вещества при условии, что зарегистрированные интервалы значений **Q** и $h\omega$ достаточно широки. В реальном спектроскопическом эксперименте эти интервалы в существенной мере задаются именно системой регистрации рассеянных нейтронов, которая может быть сделана таким образом, что телесный угол захвата будет очень большим. Например, если угловая расходимость потока нейтронов в падающем пучке составляет до нескольких тысячных единиц стерадиана, то в рассеянном пучке могут быть собраны нейтроны в интервале углов в единицы стерадиан, как это реализовано в некоторых современных спектрометрах.

В спектрометрах прямой геометрии по времени пролета это достигается за счет покрытия как можно большей угловой зоны вокруг образца детекторами нейтронов. Современные технологии позволяют изготавливать, например, нитевые счетчики длиной до трех метров с возможностью определения положения регистрации нейтрона по длине счетчика – так называемые позиционно-чувствительные детекторы (ПЧД). При заполнении участка длины окружности протяженностью 5 м при радиусе окружности 4 м (вторая пролетная база L₂, рис. 1) получаем телесный угол регистрации практически в 1 ср. заполненный почти ста тысячами чувствительных "пикселей" для регистрации нейтронов (приведены примерные параметры спектрометра IN5 в ILL, Гренобль [19]). Похожие многодетекторные схемы применяются и на импульсных источниках, например в спектрометрах ARCS, Sequoia, CNCS на источнике SNS (Oak-Ridge, USA) [20] (рис. 4) или таких как MAPS или LET на источнике ISIS (Didcot, United Kingdom) [21]. По сути увеличение угла регистрации рассеянных нейтронов является "компенсацией" потери интенсивности в падающем пучке из-за того, что в TOF-спектрометрах "полезные" нейтроны попадают на образец только малую часть времени работы прибора.

В спектрометрах обратной геометрии телесный угол регистрации может достигать подобных или даже бо́лыших величин при использовании пространственной фокусировки нейтронов, отраженных от специально построенного анализатора на сравнительно небольшой детектор (спектрометр IN1-LAGRANGE [23] (рис. 5), спектрометр обратного рассеяния высокого разрешения IN16B [24] в ILL) или за счет увеличения размеров отражающей кристаллической поверхности вместе с размерами детекторов (спектрометр VISION на источнике SNS [25]).

Спектрометры обратной геометрии обычно применяются для исследования динамики поликристаллических (порошковых) образцов. Современные мультипиксельные спектрометры прямой геометрии могут эффективно применяться и для изучения дисперсионных кривых возбуждений монокристаллов (рис. 6) в зависимости от требуемого интервала энергий и доступности соответствующей энергии падающих на образец нейтронов.

Возможности умножения производительности трехосных спектрометров обычно связаны с увеличением количества кристаллов-анализаторов в некоторой, сравнительно ограниченной, области углов рассеяния. Это ограничение связано с конструктивными трудностями взаимного расположения совокупности анализаторов при сохранении других преимуществ методики и приемлемых фоновых условий. Различные схемы, как правило, с использованием двумерных ПЧД были реализованы или опробованы (RITA в RISO, Дания [27], IMPS на IN8 в ILL [28], PUMA в FRM-2 [29]) или ждут завершения тестов (UFO на IN12 в ILL [30]). В указанных схемах имеется возможность одновременной регистрации нескольких (от 5 до 15, по количеству анализаторов) отдельных спектров при сканировании энергии падающих на образец нейтронов. При этом анализаторы в условиях их оптимального пространственного расположения могут быть настроены на разные энергии рассеянных нейтронов. Наряду с ростом скорости получения информации это означает, что все измеренные спектры регистрируются при несколько различных условиях по разрешению. Последнее обстоятельство может затруднять получение "однородной" информации о различных участках измеряемых спектров



Рис. 5. Кристаллический спектрометр обратной геометрии IN1-Lagrange (ИЛЛ, Гренобль) [23], установленный на источнике "горячих" нейтронов. Слева на фото – общий вид в рабочем положении. Справа – схематически представлены сечения в вертикальной и горизонтальной плоскостях: *1* – заглушка пучка, *2* – Ве-фильтр, *3* – диафрагма, *4* – монитор, *5* – монохроматор, *6* – кристаллы пирографита, *7* – криостат с образцом, *8* – поглощающий экран, *9* – детектор. Монохроматические нейтроны, рассеянные образцом с фиксированной энергией, фокусируются на детекторе системой кристаллов пиролитического графита, размещенных на поверхности эллипсоида вращения, в геометрических фокусах которого на вертикальной оси расположены образец и детектор. Большой телесный угол для рассеянные нейтронов (~2.5 ср) и эффективный кристаллический монохроматор с тремя рабочими плоскостями и контролируемой 2D-фокусировокой обеспечивают высокую светосилу спектрометра, позволяющую изучать образцы с содержанием водорода менее 1 мг.

возбуждений, например, при построении "карт" интенсивности рассеяния.

Многоанализаторные варианты TAS с несколькими десятками эквивалентных каналов регистрации, но без применения ПЧД, также были осуществлены за счет размещения индивидуальных детекторов в каждом канале. В этом смысле прослеживается аналогия с успешными порошковыми многодетекторными дифрактометрами (D2B, D4, D20 и другие в ILL, ДИСК в НИЦ "Курчатовский институт" и другие). Многоанализаторный спектрометр MAD [31] был одной из первых подобных попыток, потенциал которых представляется пока не полностью реализованным.

Более востребованным оказался специальный вариант многоанализаторного спектрометра с эквивалентными каналами FlatCone [32, 33] (рис. 7), рассчитанный на работу в диапазоне как "тепловых", так и "холодных" нейтронов. Особой опцией этого спектрометра является возможность анализа рассеяния не только в базисной плоскости образца, но и в параллельных ей плоскостях обратного пространства за счет наклона образца и согласованного наклона набора анализаторов по аналогии с подобной функцией в дифракционном эксперименте [34]. К недостаткам этого спектрометра можно отнести его сравнительно низкое энергетическое разрешение из-за использования вертикальной плоскости отражения от анализаторов. Возможно, дальнейший прогресс

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

может быть связан с реализацией многоанализаторного спектрометра типа MAD с улучшенными характеристиками.

Описанные выше основные направления увеличения светосилы или "конечной" производи-



Рис. 6. Дисперсионные кривые магнонов в одномерном магнетике — монокристалле CuGeO₃, полученные на многодетекторном времяпролетном спектрометре MAPS (ISIS) [26].



Рис. 7. Многоанализаторный ("33-осный" тридцатитрехосный) кристаллический спектрометр FlatCone (ИЛЛ, Гренобль) [33]. Слева – фото в рабочем положении на IN20 (ИЛЛ). Справа схематически показаны сечения в двух плоскостях. 31 канал этого компактного спектрометра рассеянных нейтронов состоит каждый из двух отдельных анализаторов из упругодеформированного идеально-кристаллического кремния и гелиевого счетчика нейтронов (*I*). Анализаторы в каждом канале, настроенные на отражение фиксированной энергии ~18 мэВ ($k_f = 3 \text{ A}^{-1}(2)$) и ~4.5 мэВ ($k_f = 1.5 \text{ A}^{-1}(3)$), позволяют оптимально использовать этот спектрометр на пучках "тепловых" и "холодных" нейтронов соответственно. Выбор одной или другой траектории регистрируемых детекторами нейтронов осуществляется с помощью подвижного поглощающего экрана. Весь спектрометр может быть наклонен как целое (показана конструкционно реализованная ось наклона), расширяя возможности измерения спектров рассеяния в разных кристаллических плоскостях образца.

тельности нейтронных спектрометров применительно ко всему нейтронному тракту, начиная от параметров источника нейтронов и далее к эффективности первичного и вторичного спектрометров (т.е. от формирования падающего на образец пучка нейтронов до системы регистрации нейтронов, рассеянных образцом), служат получению наиболее подробной информации о динамке вещества или о движениях составляющих их ионов и магнитных моментов. Эти меры актуальны и необходимы, с одной стороны, из-за тенденции к уменьшению размеров доступных качественных образцов новых материалов и, соответственно, уменьшению интенсивности сигнала от таких образцов. С другой стороны, современные методы расчета свойств материалов для сопоставления с измеренными стали настолько детальными, что для проверки заложенных представлений о взаимодействиях в веществе требуются все более подробные экспериментальные данные. Такая же тенденция прослеживается в развитии методов и приемов получения разнообразных внешних условий на образце (температура, давление, внешнее магнитное и электрическое поле). Они необходимы для выяснения и анализа природы их физических свойств, а также изучения реакции материалов на возможные воздействия, испытываемые, например, при их функционировании в полезных устройствах.

Аппаратура для создания условий на образце

Современные источники нейтронов оснащены самым современным и совершенным оборудованием для создания совокупности внешних условий на изучаемых образцах. Очевидным условием для любой подобной аппаратуры является высокая прозрачность для нейтронного излучения в области размещения образца и возможно большее открытие углового диапазона для рассеянных нейтронов. Сложность отдельных видов оборудования заставляет различные центры объединять свои усилия для создания тех или иных специальных устройств, необходимых для проведения исследований свойств вещества.

Температура. Наиболее распространенным и доступным внешним воздействием является температура образца. Абсолютным стандартом стал так называемый "оранжевый криостат" (Orange cryostat), созданный во второй половине 70-х годов в Институте Лауэ—Ланжевена. Он основан на использовании жидкого гелия в качестве охлади-
теля и позволяет получать контролируемую и практически неограниченно по времени стабильную температуру от 1.5 до 320 К. Достаточно широко распространены и различные варианты "сухих" (т.е. без применения жидкого гелия) криорефрижераторов, работающих вместе с компрессором газообразного гелия и позволяющих "опускаться" до 2.5 К в лучших экземплярах этого оборудования. Вариант "оранжевого криостата" в виде крио-печи (cryofurnace) позволяет расширить температурный интервал на образце до ~575 К или 300°С. Более высокие температуры достигаются в специальных печах с рабочим интервалом температур от комнатной до 1650°C, ставших уже стандартным оборудованием для нейтронного эксперимента.

Получение температур ниже 1.5 К требует специального дополнительного оборудования. Обычно такие температуры достигаются в специальных "вставках" или криостатах второй ступени, охлажденных изначально в стандартном криостате. Наиболее распространенный метод охлаждения в этих устройствах основан на понижении температуры при смешивании различных пропорций изотопов ⁴Не и ³Не в одном объеме или их "растворении". В подобных "криостатах растворения" достигаются температуры до нескольких сотых долей градуса, минимально до 0.03 К. Получение самых низких температур в этом интервале может быть иногда ограничено разогревом образца из-за поглощения в нем нейтронов падающего пучка.

Магнитное поле. В настоящее время самые высокие магнитные поля, используемые в экспериментах по нейтронной спектроскопии, достигают 15 Тл. Ограничение связано с пределом для плотности электрического тока, который может быть заведен в обмотки сверхпроводящих катушек (соленоидов), применяемых для создания магнитного поля. Подобные криогенные устройства конструируются с учетом требования нейтронного эксперимента и, как правило, обеспечивают доступ к достаточно широкому интервалу углов для рассеянных нейтронов.

Температурный режим для образца в сверхпроводящих магнитах такой же, как и в "оранжевых криостатах" – от 1.5 до 320 К. При этом низкотемпературные вставки могут быть использованы и в магнитах для расширения пределов работы с магнитными полями в области сверхнизких температур. Отметим, что сверхпроводящие магниты характеризуются сравнительно большим потреблением жидкого гелия. В современных конструкциях используется процесс реконденсации испаряющегося гелия внутри криостата за счет дополнительного охлаждения встроенным гелиевым рефрижератором. Это позволяет продлить автономный режим работы магнита, т.е. без внешнего подлива жидкого гелия, на комфортный срок до недели. Современные проекты получения более высоких магнитных полей для нейтронного эксперимента связываются с "гибридными" конструкциями, включающими как сверхпроводящую, так и резистивную компоненты, создающие магнитное поле.

Лавление. Создание высокого давления на образце является во многих случаях предпочтительным воздействием, поскольку позволяет непосредственно изучать зависимость межатомных сил в веществе от расстояния между атомами, что не всегда получается при температурных изменениях. Но это является и наиболее трудно технически осуществимым воздействием. С одной стороны, создание более высоких давлений сопряжено с необходимым уменьшением размеров изучаемого образца того или иного вещества. С другой – удержание этого давления требует наличия значительного количества дополнительных материалов в нейтронном пучке и собственно камеры высокого давления. Все это приводит к уменьшению полезного сигнала и возрастанию экспериментального фона. Поэтому в зависимости от требуемого давления применяются разнообразные технические решения, позволяющие в той или иной степени оптимизировать эксперимент по нейтронной спектроскопии.

Для давлений до 5–6 кбар (5–6 тысяч атмосфер) обычно применяют камеры газового давления, сопряженные с компрессором для создания и изменения давления. Практически всегда в качестве передающего давление газа используется гелий. Этот способ обеспечивает наиболее мягкое воздействие на образец, но и достижимый диапазон давлений является весьма низким с точки зрения получения значимых изменений свойств в подавляющем большинстве материалов. Такие камеры изготавливают из "упрочненного" алюминия, т.е. сплавов на его основе, что обусловлено "прозрачностью" алюминия для нейтронного пучка и пониженным "паразитным" рассеянием нейтронов.

Давления в интервале до 10–12 кбар обычно создаются в "зажимных" ячейках давления (clamp cells) из других, более прочных сплавов, которые, к сожалению, не так оптимальны с точки зрения эксперимента по рассеянию нейтронов. Различные вариации таких ячеек могут позволить создание давлений до 30 кбар при нарастающих трудностях с выделением полезного рассеяния на фоне паразитного из-за увеличенных размеров самих камер высокого давления. Тем не менее применяемые "зажимные" ячейки этого типа остаются сравнительно компактными для того, чтобы поместиться в обычный или модифицированный криостат для их последующего охлаждения или, в более редких случаях, нагрева. Для уменьшения возможных разрушающих сдвиговых деформаций в образце при приложении давления применяют специальные жидкости в качестве передающей давление среды. При этом следует учитывать, что в данном диапазоне давлений практически нет веществ, остающихся действительно в жидкой фазе даже при комнатной температуре, не говоря уже о более низких температурах.

Еше более высокие давления в совместимых с нейтронным экспериментом устройствах получают в технике наковален (anvil cells), в которой образец помещается в объем, создаваемый между двух наковален из твердого материала и раздавливаемой ими металлической "прокладки" (gasket). Наибольшее распространение в этой технике получили специальные ячейки с тороидальной поддерживающей прокладкой и твердосплавными (из спеченного карбида вольфрама) наковальнями, позволяющими получать давления до 120 кбар в реальных экспериментах по нейтронной спектроскопии [35]. Отметим, что кроме некоторых жидкостей в качестве передающей давление среды при достаточно твердых образцах мог быть использован сравнительно пластичный металлический свинец. Несмотря на свои достаточно внушительные размеры. подобные устройства в некоторых случаях могут быть использованы в экспериментах при низких температурах.

Другие возможности создания специальных условий на образие. Кроме рассмотренных выше устройств, создающих заданные условия на образце, применяются другие способы для изменения физического состояния изучаемого материала. Они часто реализуются в виде специальной вставки в криостат, что позволяет совмещать действие выбранного параметра с температурным воздействием. Например, образец материала, изолированный в специальной ячейке, может быть соединен с внешней системой подачи специального газа, например, для наблюдения изменения свойств материала при поглощении определенного количества этого газа. Другой вариант такой вставки может обеспечить подачу электрического поля непосредственно на образец через специальные электрические вводы. В некоторых случаях требуется создать однодоменный образец при фазовом переходе из высокосимметричной в менее симметричную низкотемпературную кристаллическую фазу. Если температура такого перехода ниже комнатной, то однодоменный образец может быть получен при приложении одноосного давления при переходе через точку фазового перехода. Передача механического усилия внутрь криостата может быть осуществлена в специально сконструированной вставке в криостат. Возможно использование специальных вставок для изменения ориентации монокристаллических образцов и их подстройки в нейтронном пучке в

условиях низких температур. При исследовании поликристаллических материалов в ряде случаев применяются особые устройства, позволяющие закрепить в них сразу несколько образцов и автоматически сменять их один за другим в нейтронном пучке, включая измерения при низких температурах, для экономии времени на перегрузку.

Поляризационный анализ. Особого внимания заслуживают устройства, используемые в современном эксперименте с поляризованными нейтронами. Контроль за направлением магнитного момента нейтрона позволяет при необходимости отделить различные виды рассеяния как в магнитно-чувствительных, так и немагнитных материалах. Например, разделить ветви магнитных и немагнитных возбуждений, или компоненты когерентного и некогерентного рассеяния нейтронов, чувствительные к коллективным или индивидуальным движениям атомов в веществе.

Нейтроны, рождающиеся в известных источниках в процессе ядерных реакций, не имеют предпочтительной поляризации, т.е. исходные пучки нейтронов не поляризованы. Методы создания и анализа предпочтительной поляризации нейтронных пучков включают в себя отражение от намагниченного кристалла-ферромагнетика (применяется обычно для тепловых или холодных нейтронов). Наиболее часто для этого используется сплав Гейслера (Heusler alloy) Cu₂MnAl. Такой монокристалл, помещенный в насыщающее магнитное поле, является одновременно монохроматором и поляризатором отраженного пучка. Разделение монохроматизации и поляризации может быть реализовано несколькими способами, например при прохождении пучка через намагниченные зеркала (обычно применяется для холодных нейтронов) или через специальные спиновые фильтры с газом из изотопа ³Не, в котором ядерные спины поляризованы специфической оптической накачкой. Такие спиновые фильтры могут применяться в широком диапазоне нейтронных энергий и представляют собой практически единственный реальный способ для поляризации "горячих" нейтронов. Увеличение времени "жизни" спиновых фильтров требует создания внутри объема поляризованного газа исключительно однородного магнитного поля, а также специальных мер для уменьшения потерь поляризации газа из-за столкновения его молекул с материалом стенок объема.

После создания поляризации нейтронного пучка требуется ее контроль на всем пути от поляризатора до образца и затем до анализатора поляризации в рассеянном пучке. Это осуществляется за счет создания ведущего магнитного поля с областями его плавного изменения для адиабатического поворота момента или резкого изменения для

введения заданной нейтронной поляризации в область другого значения или направления поля.

Использование поляризованных пучков сопряжено с существенными потерями регистрируемой интенсивности. По сравнению с "неполяризованными" конфигурациями потери в сопоставимом по разрешению эксперименте с поляризационным анализом могут составлять десятки раз. Это приводит к сравнительно низкой светосиле спектроскопических измерений с поляризационным анализом. Однако его практическое применение оказывается достаточно востребованным из-за высокой информативности метода.

Наиболее надежный метод для выделения магнитного рассеяния в спектроскопическом эксперименте состоит в измерении сечения рассеяния с переворотом спина нейтрона (spin-flip, SF) или без его переворота (non-spin-flip, NSF). Сопоставление трех компонент рассеяния с различной исходной поляризацией нейтронов по отношению к переданному при рассеянии импульсу позволяет, в принципе, однозначно решить эту задачу и составляет основу "классического" эксперимента с анализом поляризации нейтронов [36]. Этот метод, получивший название метода "продольной поляриметрии", реализуется при конечном магнитном поле на образце и позволяет измерять проекцию на направление этого поля вектора поляризации в рассеянном пучке. Недавнее развитие этого метода, или "сферическая поляриметрия" [37], позволяет осуществлять контроль за изменением всех декартовых компонент спина при рассеянии и таким образом определять практически все девять компонент тензора изменения нейтронной поляризации. Новый метод требует отсутствия магнитного поля вокруг образца. Технически такая область пониженного поля, на несколько порядков меньшего, чем магнитное поле Земли, создается в специальных устройствах для магнитной экранировки. Их практическими реализациями для трехосного спектрометра являются Cryopad (устройство со сверхпроводящим экраном) [38] или Mupad (с использованием магнитных экранов из пермаллоя – так называемый µ-metal) [39].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предельно кратко представлены основные типы источников нейтронного излучения и приборов (спектрометров), используемых в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов в ведущих исследовательских центрах мира. На этой основе можно попытаться сформулировать "минимальные" требования к приборному парку нового источника, для определенности — реакторного типа. На наш взгляд в этот список обязательно должны входить трехосные спектрометры для работы с тепловыми и холодными нейтронами.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

Каждый из этих типов следует оснастить средствами для работы с пучками поляризованных нейтронов. Кроме этого, необходимо обеспечить наличие времяпролетного спектрометра прямой геометрии с массивом позиционно-чувствительных детекторов большой площади и кристаллического спектрометра обратной геометрии с максимальным стерическим углом для рассеянных нейтронов. Как минимум, на начальном этапе все эти спектрометры должны быть оснащены криостатами для регулировки температуры образцов в интервале от гелиевой до комнатной.

В этой минимальной конфигурации набор нейтронных спектрометров позволит проводить исследования большой группы материалов, представляющих сегодня интерес для фундаментальной и прикладной науки, таких как необычные сверхпроводники и другие сильно коррелированные электронные системы, мультиферроики и релаксоры, аморфные, композитные, нанокристаллические и углеродные материалы, водородсодержащие соединения для энергосбережения и изучения водородных связей в биологических и многих других объектах. Таким образом, уникальные возможности нейтронной спектроскопии для изучения новых материалов и физических основ, определяющих их строение и свойства, несомненно, создадут захватывающие перспективы для привлечения молодых специалистов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Гуревич И.И., Тарасов Л.В.* Физика нейтронов низких энергий. М.: Наука, 1965. 608 с.
- Носик Ю.З., Озеров Р.П., Хенниг К. Структурная нейтронография. Т. 1. Нейтроны и твердое тело. М.: Атомиздат, 1979. 344 с.; Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Озеров Р.П. Т. 2. Нейтронография магнетиков. 1981. 312 с.; Изюмов Ю.А., Черноплеков Н.А. Т. 3. Нейтронная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1983. 328 с.
- Турчин В.Ф. Медленные нейтроны. М.: Госатомиздат, 1963. 372 с.
- 4. *Squires G.L.* Introduction to the theory of thermal neutron scattering. Cambridge Univ. Press, 2012. 260 p. https://doi.org/10.1017/CBO9781139107808
- https://www.ill.eu/users/instruments/instrumentslist/thales/
- 6. http://www.isis.stfc.ac.uk/instruments/mari/
- 7. *Dorner B.* Coherent Inelastic Neutron Scattering in Lattice Dynamics. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1982. 96 p.
- Shirane G., Shapiro S.M., Tranquada J.M. Neutron Scattering with a Triple-Axis Spectrometer. Cambridge University Press, 2004. 273 p. https://doi.org/10.1017/CBO9780511534881
- 9. Sears V.F. // Neutron News. 1992. V. 3. № 3. P. 26. https://doi.org/10.1080/10448639208218770
- http://www.ati.ac.at/%7Eneutropt/scattering/ScatteringLengthsAdvTable.pdf

- 11. Бредов М.М., Котов Б.А., Окунева Н.М. и др. // ФТТ. 1967. Т. 9. С. 237.
- 12. *Marshall W., Lovesey S.W.* Theory of Thermal Neutron Scattering. Clarendon Press. Oxford, 1971. 600 p.
- 13. Holland-Moritz E., Wohlleben D., Loewenhaupt M. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. P. 7482. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.7482
- 14. *Balcar E., Lovesey S.W.* Theory of magnetic neutron and photon scattering. Oxford University Press, 1989. 240 p.
- Mixed valence compounds. NATO Advanced Study Institute Series C: Mathematical and Physical Sciences. Ed. Brown D.B. V. 58. Kluwer Group. Dordrecht: Holland, 1980. 522 p. https://doi.org/10.1007/978-94-009-9076-0
- 16. Alekseev P.A., Ivanov A.S., Dorner B. et al. // Europhys. Lett. 1989. V. 10. P. 457. https://doi.org/10.1209/0295-5075/10/5/012
- 17. *Rauch H., Summhammer J., Weinfurter H. //* Neutron Scattering in the 'Nineties". Proc. Int. Conf. IAEA Vienna, 1985. P. 53.
- Steyerl A. // Nucl. Instrum. Methods. A. 1975. V. 125. P. 461.
 - https://doi.org/10.1016/0029-554X(75)90265-7
- https://www.ill.eu/fr/utilisateurs/instruments/instruments-list/in5/
- Stone M.B., Niedziela J.L., Abernathy D.L. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2014. V. 85. P. 045113. https://neutrons.ornl.gov/instruments/ https://doi.org/10.1063/1.4870050
- 21. https://www.isis.stfc.ac.uk/Pages/Instruments.aspx
- Ehlers G., Podlesnyak A.A., Niedziela J.L. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2011. V. 82. P. 085108. https://doi.org/10.1063/1.3626935
- 23. https://www.ill.eu/fr/utilisateurs/instruments/instruments-list/in1-taslagrange/
- https://www.ill.eu/fr/utilisateurs/instruments/instruments-list/in16b/
- 25. https://neutrons.ornl.gov/vision/

- Arai M. // Neutron Scattering Fundamentals. Experimental Methods in the Physical Sciences. Eds. Fernandez-Alonso F., Price D.L. New York: Academic Press, 2013. Ch. 3. P. 245.
- Lefmann K., McMorrow D.F., Rønnow H.M. et al. // Physica B. 2000. V. 283. P. 343. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00335-5
- Jimenez-Ruiz M., Hiess A., Currat R. et al. // Physica B. 2006. V. 385–386. P. 1086. https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.373
- Sobolev O., Hoffmann R., Gibhardt H. et al // Nucl. Instrum. Methods. A. 2015. V. 772. P. 63. https://doi.org/10.1016/j.nima.2014.11.007
- https://www.ill.eu/users/instruments/instrumentslist/in12/ufo/
- Demmel F., Fleischmann A., Gläser W. // Nucl. Instrum. Methods. A. 1998. V. 416. P. 115. https://doi.org/10.1016/S0168-9002(98)00559-2
- Kempa M., Janousova B., Saroun J. et al // Physica B. 2006. V. 385–386. P. 1080. https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.371
- 33. https://www.ill.eu/users/instruments/instrumentslist/flatcone/
- 34. Hohlwein D., Hoser A., Prandl W. // J. Appl. Cryst. 1986. V. 19. P. 262. https://doi.org/10.1107/S002188988608946X
- Klotz S. // Z. Kristallogr. 2001. B. 216. S. 420. https://doi.org/10.1524/zkri.216.8.420.20359
- 36. Moon R.M., Riste T., Koehler W.C. // Phys. Rev. 1969. V. 181. № 2. P. 920. https://doi.org/10.1103/PhysRev.181.920
- Tasset F. // Physica B. 2001. V. 297. P. 1. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00874-7
- Tasset F., Brown P.J., Lelievre-Berna E. et al. // Physica B. 1999. V. 267–268. P. 69. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)00029-0
- Janoschek M., Klimko S., Gähler R. et al. // Physica B. 2007. V. 397. P. 125. https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.02.074

——— ОБЗОРЫ ——

УДК 538.97

СРАВНЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДОВ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И НЕЙТРОНОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ АТОМНОЙ, МОЛЕКУЛЯРНОЙ И МАГНИТНОЙ ДИНАМИКИ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

© 2022 г. А. В. Белушкин^{1,2,3,*}

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия ² Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия ³ Институт физики, Казанский федеральный университет, Казань, Россия *E-mail: belushk@nf.jinr.ru Поступила в редакцию 25.05.2020 г. После доработки 25.05.2020 г. Принята к публикации 22.06.2020 г.

Ранее в литературе обсуждались возможности синхротронных и нейтронных методов изучения атомной и магнитной динамики конденсированных сред. За прошедшее с тех пор время накоплен достаточно обширный материал в этой области и многие вопросы нуждаются в переосмыслении, а некоторые утверждения в корректировке. В представленном обзоре внимание уделено рассмотрению некоторых последних достижений в данной области и сделана попытка сравнительного анализа доказавших свою эффективность методик, использующих эти два типа излучений. Обзор никоим образом не претендует на полноту и не свободен от некоторого субъективизма, обусловленного персональными научными интересами автора. Тем не менее работа будет интересна исследователям, планирующим использовать взаимодополняемость указанных методов для своих исследований.

DOI: 10.31857/S0023476122010039

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Исследования сильнокоррелированных электронных систем

1.1. 3*d*-квантовые материалы

1.2. 4*d*-квантовые материалы

1.3. 5*d*-квантовые материалы

1.4. 5*f*-электронные системы с сильными корреляциями

2. Сегнетоэлектрики и мультиферроики

3. Полупроводники

4. Ионные проводники

5. Динамика био- и биомедицинских систем Заключение

введение

Атомная, молекулярная и магнитная динамика конденсированных сред дает наиболее полную и детальную информацию о микроскопической природе и параметрах соответствующих взаимодействий. Неудивительно, что методы исследований в этой области непрерывно развиваются и совершенствуются. В обзоре [1] были описаны основные подходы и техники, используемые сегодня на современных источниках синхротронного излучения (СИ) и нейтронных источниках. Однако за прошедшее с тех пор время исследования как на источниках СИ, так и нейтронных источниках получили значительное развитие. Поэтому представляется своевременным вернуться к анализу достоинств и ограничений этих современных методов изучения микроскопической динамики конденсированных сред.

Начнем со сравнения некоторых общих особенностей, достоинств и относительных недостатков использования этих двух типов излучения. Приведем сводку результатов, описанных в обзорах [2, 3] с дополнением некоторых моментов, не затронутых в указанных публикациях. Одно из главных и несомненных преимуществ СИ это его яркость, малые размеры и малая расходимость пучка фотонов. В качестве оценок (поскольку для разных синхротронов данные будут несколько различаться) можно привести данные яркости в единицах (фотонов/с/мм²/мрад²) из отклоняющего магнита СИ 10^{15} – 10^{17} , из вигглера 10^{17} – 10^{18} и из ондулятора 10^{19} – 10^{25} [4–6]. Лучшие источники нейтронов на сегодня позволяют получить яркость пучков не более 10⁵ нейтронов/с/мм²/мрад². В силу этого на источниках СИ возможно реализовать эксперименты с очень высоким (миллисекунды) временным разрешением и на образцах микронных размеров. Для нейтронов достижимое временное разрешение составляет секунды, а размеры исследуемых образцов измеряются кубическими миллиметрами и более. Отмеченная исключительно высокая яркость источников СИ позволяет использовать очень высокую степень их монохроматизации с использованием отражений от совершенных монокристаллов. Это, в свою очередь, дает возможность получить исключительно высокое относительное энергетическое разрешение на уровне $\Delta E/E \approx$ ≈ 10^{-7} – 10^{-8} . Для нейтронов этот параметр не превышает $\Delta E/E \approx 10^{-2} - 10^{-4}$ в силу намного более низкой яркости источников нейтронов и необходимости выдерживать разумное соотношение между разрешающей способностью установки и ее светосилой (улучшение разрешения на порядок ведет к уменьшению светосилы на 2 порядка). Но при этом важно понимать, что для проведения экспериментов по неупругому рассеянию рентгеновских фотонов необходимо, чтобы энергия этих фотонов была в диапазоне 10-20 кэВ. Причины этого достаточно детально обсуждались в [1]. То есть на практике невозможно получить абсолютное энергетическое разрешение лучше ~1 мэВ. Для тепловых нейтронов, обладающих энергией в диапазоне от единиц до десятков и сотен мэВ, достаточно легко достигается абсолютное разрешение на уровне от долей мэВ вплоть до 1 мкэВ и менее на лучших доступных сегодня спектрометрах. Нейтроны позволяют реализовать методику спинового эха, идентичную эффекту Хана в импульсном ядерном магнитном резонансе. В этом методе скорость нейтронов определяется с помощью Ларморовской прецессии их спинов в постоянном магнитном поле. Это позволяет обойти связь между разрешением и светосилой и достичь энергетического разрешения на уровне 1 нэВ. Описание нейтронных спектрометров высокого разрешения и некоторых областей их применения можно найти в обзоре [7].

Выражения для дважды дифференциального сечения неупругого рассеяния нейтронов и рентгеновских фотонов на колебаниях атомов в конденсированных средах практически идентичны. Практически одинаковыми оказываются и величины сечений для нейтронов и рентгеновских фотонов. То есть из экспериментов по неупругому рассеянию СИ можно, в общем случае, извлекать такую же информацию, как и из данных по нейтронному рассеянию. Близость сечений рассеяния означает, что и время проведения аналогичных экспериментов этими двумя методами будет сравнимо. Никакого выигрыша по времени

по сравнению с рассеянием нейтронов использование СИ для исследования микроскопической атомной динамики не дает. Но имеются принципиальные отличия, которые в ряде случаев делают тот или иной метод предпочтительнее или даже безальтернативным. Различия заключаются в том, что для нейтронов в выражение входят длины когерентного рассеяния ядрами и эти длины не зависят от значения вектора рассеяния (разности волновых векторов нейтронов до и после рассеяния). Для рентгеновских фотонов в выражение сечения входят атомные форм-факторы атомов (ионов), на которых происходит рассеяние. То есть необходимо учитывать угловую зависимость сечения, пропорциональную $(f(Q)\mathbf{Q})^2 \cos^2(\theta_s)$, где f(Q) – атомный (ионный) форм-фактор, **Q** – вектор рассеяния и θ_s – угол рассеяния. Кроме того, для большинства ядер элементов сечение поглощения нейтронов невелико, поэтому глубина проникновения для нейтронов составляет несколько сантиметров. Для рентгеновских фотонов с энергиями более 10 кэВ сечение поглощения растет как четвертая степень номера Z атома в Периодической таблице (полное число электронов в атоме). Соответственно, для СИ необходимо использовать образцы толщиной менее 100 мкм. Этот факт приводит к возникновению проблемы контраста, когда образец состоит из тяжелых и легких атомов. Сечение рассеяния пропорционально Z^2 , т.е. для легких атомов предпочтительно использовать более толстые образцы для увеличения интенсивности сигнала [2], но для таких образцов сечение рассеяния от тяжелых атомов будет подавляться фактором поглощения, пропорциональным Z^4 . В ряде случаев данную проблему можно обойти подбором условий эксперимента, но в целом представляется, что такие системы более успешно удается исследовать нейтронными методами. Также при наличии в изучаемом образце элементов с близкими атомными номерами у метода СИ возникают проблемы, так как рассеяние рентгеновских фотонов происходит на электронах атомных оболочек и контраст сигнала между такими элементами оказывается чрезвычайно мал. В этих случаях нейтронные методы обладают явными преимуществами.

Для метода нейтронного рассеяния имеются жесткие кинематические ограничения, связывающие изменение энергии нейтрона за счет взаимодействия с образцом и вектором рассеяния. Это делает недоступными для нейтронов некоторые области (\mathbf{Q} , ћ ω) пространства. Для СИ подобные ограничения отсутствуют, что дает, например, возможность измерения параметров элементарных возбуждений для очень малых значений векторов рассеяния, что невозможно для нейтронов. В качестве примера можно привести иссле-

дования роли ангармонизма в возникновении сверхпроводимости в MgB₂ [8]. Немаловажное преимущество СИ для изучения процессов неупругого рассеяния - постоянство функции разрешения во всем исследуемом диапазоне ($\mathbf{Q}, \hbar \omega$). При этом для значений переданных нейтроном энергий выше 100 мэВ энергетическое разрешение СИ оказывается выше, чем для нейтронов. Однако в области 0-50 мэВ разрешение нейтронных методов на порядок выше, чем для СИ. Немаловажным является возможность варьироваразрешающей способности нейтронных ния спектрометров в достаточно широком диапазоне значений, что позволяет подбирать оптимальное соотношение интенсивности и разрешения, а также изменения ориентации эллипсоида разрешения в обратном пространстве, что позволяет эффективно разделять близко лежащие ветви дисперсионных кривых элементарных возбуждений. Форма линии разрешения для СИ описывается функцией Лоренца, для нейтронов это функция Гаусса, а в некоторых случаях – треугольник. В результате низкоэнергетические возбуждения слабой интенсивности достаточно эффективно регистрируются в нейтронных экспериментах (например, [9]), а для методов СИ представляют большую трудность. То же самое можно отнести к измерениям малого уширения линий неупругого рассеяния, что позволяет изучать эффекты слабого ангармонизма тепловых колебаний (ниже будут приведены примеры изучения сильного ангармонизма методами СИ).

Методами СИ удается эффективно изучать системы, содержащие сильно поглощающие нейтроны элементы (например, B, Cd, Gd, многие редкоземельные и трансурановые элементы). Но для нейтронов имеется возможность изотопного изменения состава изучаемого образца, что позволяет обойти во многих случаях эту проблему. Взаимодействие СИ с веществом носит чисто когерентный характер, тогда как нейтроны обладают как когерентной, так и некогерентной длиной рассеяния на ядрах. В результате для СИ отсутствует проблема фона за счет некогерентного рассеяния. Но в случае необходимости имеется возможность разделения вкладов когерентного и некогерентного рассеяния с помощью поляризованных нейтронов [10]. Кроме того, некогерентное рассеяние позволяет исключительно эффективно проводить эксперименты по спектроскопии водородсодержащих материалов за счет аномально большого сечения некогерентного рассеяния нейтронов водородом, о чем речь пойдет далее. Примеры таких экспериментов, а также современные нейтронные спектрометры для данных исследований можно найти в [11]. СИ не позволяет изучать процессы самодиффузии в конденсированных средах, поскольку эти процессы проявляются в некогерентном рассеянии.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

Долгое время нейтронные методы были практически безальтернативными для изучения магнитной динамики конденсированных сред. Связано это с тем, что с помощью СИ в общем случае невозможно измерять дисперсию магнонов, поскольку магнитное сечение рассеяния пренебрежимо мало по сравнению с томсоновским рассеянием, описывающим взаимодействие с тепловыми колебаниями атомов, тогда как для нейтронов магнитное сечение сравнимо с сечением рассеяния на ядрах. Тем не менее развитие теоретических моделей, повышение светимости источников СИ и большой прогресс в развитии рентгеновской оптики позволяют решать целый ряд актуальных проблем, связанных с зарядовыми, орбитальными и спиновыми возбужлениями. Некоторые примеры будут обсуждаться ниже.

Немаловажное значение играет и тот факт, что нейтроны слабо взаимодействуют с веществом, что позволяет использовать приближение Борна для описания процессов рассеяния. В силу этого сечение рассеяния для нейтронов может быть рассчитано теоретически, что делает нейтроны пробой, дающей *точную количественную* информацию. Таким образом, нейтронные методы в комбинации с компьютерным моделированием и расчетами позволяют получить наиболее глубокое и полное понимание изучаемых явлений.

Рассмотрим термодинамические параметры, при которых можно проводить исследования методами СИ и нейтронами. Для экспериментов на СИ достигнуты давления в 1 ТПа [12], тогда как для нейтронов лучшие результаты на сегодня 35 [13] и 40 ГПа [14], по всей видимости, 100 ГПа будет пределом. Для доступного температурного диапазона оба метода не имеют ограничений по высокотемпературному пределу, но в области низких температур измерения на СИ практически невозможны ниже 1 К, а для нейтронов достигнутый на сегодня нижний предел составляет 560 пК [15]!

Отметим, что в мире существуют пять станций СИ для измерений дисперсионных соотношений (две на ESRF, Франция и по одной на SPring-8, Япония, NSLS и APS, США), четыре станции СИ для резонансного неупругого рассеяния (ESRF, Франция, SPring-8, Япония, NSRRC, Тайвань и APS, США) и три Мессбауэровских спектрометра, позволяющих, в частности, измерять плотность фононных состояний на мессбауэровских изотопах (ESRF, Франция, SPring-8, Япония и APS, США). В то же время нейтронных спектрометров различного назначения и оптимизированных для различных типов экспериментов насчитываются десятки. То есть доступность нейтронных методик существенно превосходит возможности использования аналогичных методик на СИ.

Далее рассмотрим некоторые научные направления, вызывающие значительный интерес исследователей. При этом будет сделана попытка подчеркнуть особенности нейтронных и синхротронных методов, позволяющих получать взаимодополняющую информацию. Также будут отмечены уникальные особенности каждого из методов, позволяющие получить данные только с помощью СИ или только с помощью нейтронов.

1. ИССЛЕДОВАНИЯ СИЛЬНОКОРРЕЛИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ

Сильнокоррелированные электронные системы не могут быть описаны в терминах фермижидкости электронов. В сильнокоррелированных системах электроны проводимости существенно взаимодействуют с электронами на внутренних частично заполненных оболочках. Соединения, демонстрирующие сильные электронные корреляции, обязательно содержат в своем составе один или несколько элементов с частично заполненной *d*- или *f*-электронной оболочкой. В таких соединениях были обнаружены новые, необычные физические явления, неполный перечень которых включает эффект Кондо, формирование тяжелых фермионов, сверхпроводимость с необычным механизмом электронного спаривания, в том числе высокотемпературные сверхпроводники, переход металл-изолятор, квазинизкоразмерные материалы, формирующие экзотические магнитные фазы и проявляющие эффекты квантового магнетизма, мультиферроики и материалы спинтроники и т.д. Сильные электронные корреляции влияют как на микроскопическую магнитную динамику, так и на динамику кристаллической решетки, транспортные свойства материалов, спектральные свойства и т.д.

Использование нейтронного рассеяния для изучения атомной и магнитной динамики таких систем можно найти в обзорах [16, 17]. Ниже приведем примеры некоторых последних исследований, не вошедших в упомянутые обзоры, а также исследования с использованием СИ.

1.1. 3d-квантовые материалы

Начнем с рассмотрения особенностей динамики решетки моносилицида железа FeSi. Данное соединение демонстрирует аномальные температурные зависимости магнитных, транспортных, оптических и упругих свойств. Соединение при низких температурах является узкозонным полупроводником, с немагнитным основным состоянием и демонстрирующим сходство свойств с тяжелофермионными кондо-изоляторами. С ростом температуры соединение все более проявляет металлические свойства, что связывают с уменьшением ширины запрещенной зоны. Магнитная восприимчивость проявляет максимум около 500 К, демонстрируя поведение, схожее с антиферромагнетиками, а величина парамагнитного момента достигает очень больших значений. При этом наблюдается сильное смягчение фононных мод (14% при повышении температуры от 10 до 790 К). Поскольку существенных изменений структуры кристалла не наблюдается, то температурным расширением решетки кристалла объяснить такое смягчение не удается.

В [18] с помощью неупругого рассеяния неполяризованных и поляризованных нейтронов исследовалась связь между возбуждениями в спиновой и атомной подсистемах. Было продемонстрировано, что перенормировка фононов связана с необычными магнитными свойствами моносилицила железа. Сильные магнитные флуктуации стимулируют электрон-фононное взаимодействие. Показано, что увеличение ширины линий фононов, равно как и уменьшение интенсивности фононных пиков с ростом температуры, идеально коррелирует с температурным поведением парамагнитного момента. Был сделан вывод о сильной спин-фононной связи, обусловленной не обычным магнитоупругим взаимодействием, а носящей чисто динамический характер. Данное заключение подтверждается качественно на основе сделанных модельных расчетов. Предполагалось, что изученное соединение может служить моделью необычной системы с сильным взаимодействием магнитных и решеточных степеней свободы.

Дополнительная информация об особенностях электрон-фононного взаимодействия была получена с помощью ядерного резонансного неупругого рассеяния СИ (эффекта Мессбауэра на СИ) [19]. Изучалась модификация парциальной плотности фононных состояний железа в FeSi при изменениях температуры и давления. Давления на образце достигали 43 ГПа, что немыслимо для нейтронных исследований. Кроме того, парциальная плотность фононных состояний железа очень эффективно выделяется с помощью соответствующих экспериментов на СИ, поскольку ⁵⁷ Fe является мессбауэровским изотопом. Идея измерений состояла в том, что фононный спектр металлов чувствителен к изменениям межатомных расстояний. Высокие давления и низкие температуры могут сильно изменять межатомные расстояния, что должно приводить к существенным модификациям фононных спектров кристалла, обычно проявляющимся в повышении энергии фононных мод и сдвигу границы плотности фононных состояний в область более высоких частот. В рассматриваемой работе указанный эффект наблюдался, но трансформации парциальной плотности фононных состояний железа только этим эффектом не ограничивались. Наблюдалось расшепление наиболее низкочастотного пика в плотности состояний, величина которого существенно зависела от температуры и давления. Эффект связывали с изменениями электрон-фононного взаимодействия в подрешетке железа, хотя конкретный механизм, отвечающий за эти изменения, требует проведения дополнительных исследований.

Являясь интегральной характеристикой, плотность фононных состояний несет в себе гораздо менее детальную информацию о динамических свойствах исследуемой системы, чем дисперсионные соотношения. Но в ряде случаев по различным причинам дисперсионные соотношения не удается измерить. Тогда плотность состояний оказывается важнейшим источником информации о динамике системы. И в этом смысле возможность измерять с помощью СИ парциальную плотность колебательных состояний на мессбауэровских изотопах несомненно уникальна. Высокая яркость источников СИ позволяет исследовать образцы рекордно малых размеров, что недоступно нейтронным методам.

В качестве примера приведем исследования динамики решетки свободных от напряжений эпитаксиальных многослойных пленочных структур [20]. В то время как широко известно, что границы раздела между разнородными материалами являются источником новых физических явлений, используемых в оптоэлектронике, наноэлектронике, хранении информации, динамические свойства (фононные спектры) таких границ изучены очень мало. В рассматриваемой работе исследовалась парциальная плотность фононных состояний железа в гетероструктурах Fe₃Si(001)/GaAs(001) в зависимости от толщины тонких слоев Fe₃Si. Количественный анализ данных такого типа экспериментов стал возможным благодаря недавнему существенному прогрессу в развитии теоретических моделей. В результате исследований было обнаружено, что для железокремниевых слоев толщиной в восемь монослоев и менее наблюдается двукратный рост низкоэнергетической части плотности фононных состояний по сравнению с объемным материалом. Теоретический анализ показал, что этот рост обусловлен аномалиями фононного спектра на границе раздела сред. Нарушение трансляционной симметрии на этих границах существенно уменьшает силовые взаимодействия между атомами, при этом эффект оказывается более сильным вдоль границы раздела, чем поперек нее. Увеличение толщины слоев приводит к ослаблению вклада поверхностных аномалий в общий спектр фононных состояний, который становится аналогичным наблюдаемому в объемном материале. Данное исследование может сыграть важную роль в развитии представлений о переносе тепла в наноструктурах, фильтрации фононов и других

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

тепловых свойствах, важных для развития наноэлектроники, работающей на высоких частотах.

Спиновые волны (магноны) несут важнейшую информацию о типах и силе магнитного взаимодействия между упорядоченными магнитными моментами в кристаллах. До недавнего времени казалось, что с помощью СИ невозможно исследовать дисперсионные соотношения для магнонов. Однако, как отмечено во введении, развитие источников СИ, элементов рентгеновской оптики, развитие метода резонансного неупругого рассеяния рентгеновских фотонов, а самое главное – теоретических подходов [21–24] – в корне поменяло эту ситуацию. Было показано, в каких случаях возможно изучение одномагнонных возбуждений. в каких двухмагнонных, а когда проявляются связанные бимагнонные состояния. То есть методы СИ не настолько универсальны, как методы нейтронного рассеяния, не имеющие ограничений на наблюдение одномагнонных состояний, несущих наиболее прямую и детальную информацию о спин-спиновых взаимодействиях. Вместе с тем СИ дает возможность исследовать орбитальные и зарядовые возбуждения (некоторые примеры будут приведены ниже), что совершенно невозможно в экспериментах с использованием нейтронов.

Наиболее полно на сегодня изучены особенности атомной и магнитной динамики купратных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Обзор результатов нейтронных исследований можно найти, например, в [25], а библиографию по использованию методов СИ в данной области в [3]. Одной из важных особенностей, характерных для сверхпроводников с необычными типами электронного спаривания, является наличие волн зарядовой плотности (ВЗП). Эти волны можно представить как чередующие полосы положительного и отрицательного заряда в определенных кристаллографических плоскостях. Общепризнано, что явление связано со взаимодействием между ионной и электронной подсистемами. Экспериментально доказана корреляция между ВЗП и сверхпроводимостью. Но характер этого взаимодействия окончательно не установлен. Поэтому исследования особенностей динамики ВЗП вызывают большой интерес.

Здесь уместно привести в качестве примера уникальные возможности резонансного неупругого рассеяния рентгеновских фотонов для исследования дисперсии возбуждений ВЗП. В [26] приведены экспериментальные доказательства существования дисперсии возбуждений ВЗП в соединении $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$. При низких температурах (20 K) наблюдались возбуждения несоразмерной периоду кристаллической структуры ВЗП, которая вызывала аномально сильный рост интенсивности фононов. Был обнаружен резо-

нанс Фано, обусловленный электрон-фононным взаимодействием, и определена характерная скорость распространения ВЗП. В [26] показана тесная связь между ВЗП, спиновыми возбуждениями и псевдощелью (щель в энергетическом спектре электронов ВТСП, возникающая выше температуры сверхпроводящего перехода), природа которой до сих пор окончательно не ясна.

Данная тема все более сосредотачивается на недавно открытых необычных сверхпроводящих соединениях, несмотря на то, что их температуры сверхпроводящего перехода ниже, чем у купратных ВТСП. Дело в том, что в этих системах обнаружены эффекты квантового магнетизма. Хотя магнетизм нашел свое объяснение в рамках квантово-механических подходов, для некоторых магнетиков новые квантовые эффекты особенно сильно проявляются в экспериментах. Проявлению данных эффектов способствуют малая степень локализации спинов и пониженная размерность систем. В соединениях, называемых квантовыми магнетиками, макроскопические свойства обусловлены квантовыми флуктуациями. Кроме того, квантовые магнетики обладают экзотическими основными состояниями, демонстрируют необычные типы возбуждений, а дальний порядок в них может быть полностью подавлен квантовым беспорядком. Большой интерес вызывают нематические электронные фазы, наблюдаемые в квантовых магнитных системах. Примеры таких систем — соединения пниктидов железа. Эти соединения имеют слоистую структуру. Электронная нематическая фаза может условно рассматриваться как частично "расплавленная" ВЗП. Такие структуры обладают сильной анизотропией дисперсионных соотношений для элементарных возбуждений. Квантовая жидкокристаллическая фаза возникает за счет спонтанной самоорганизации электронов на мезоскопическом уровне. Фаза названа нематической за близкое схолство с соответствующей фазой в жидких кристаллах. "Куски" расплавленной ВЗП не выстроены параллельно друг другу, но в среднем ориентированы вдоль одного направления в квазидвумерной плоскости атомов железа, но трансляционная периодичность ВЗП полностью нарушена. Универсальность наличия такой фазы в разных по составу сверхпроводниках предполагает существование общего механизма ее возникновения и появления сверхпроводимости. Предполагают, что эти два параметра порядка не конкурируют, но возникают во взаимосвязи.

В [27] с использованием неупругого рассеяния тепловых нейтронов изучались спин-решеточное взаимодействие и нематические флуктуации в "родительском" соединении сверхпроводников на основе пниктидов железа NaFeAs. Исследовалась температурная зависимость отдельных акустических ветвей фононов и ветвей спиновых возбуждений в интервале между температурой структурного фазового перехода из тетрагональной в орторомбическую сингонию (около 58 К) и температурой антиферромагнитного упорядочения (около 45 К). Было обнаружено, что низкоэнергетические спиновые флуктуации демонстрируют очевидную связь с низкоэнергетическими акустическими фононами. На основе анализа экспериментальных данных и проведенных теоретических расчетов был сделан вывод о том, что механизм возникновения нематической электронной фазы в исследуемом соединении связан с сильным динамическим взаимодействием спиновых, орбитальных и решеточных степеней свободы в парамагнитной фазе. Отметим, что изменения энергии фононов, о которых идет речь в [27], составляли максимально 0.4 мэВ в изучаемом интервале температур. Такие малые изменения для низкоэнергетических возбуждений представляются на сегодня недоступными для регистрации методами СИ.

В [28] похожие исследования температурного поведения мягких поперечных акустических фононов проведены на соединении Ba(Fe_{0.94}Co_{0.06})₂As₂ также с использованием метода неупругого рассеяния тепловых нейтронов. Оптимальное допирование кобальтом подавляет структурный фазовый переход и антиферромагнитный переход, наблюдаемый в недопированном соединении. Это позволяет непрерывно следить за эволюцией поведения фононов при приближении к температуре сверхпроводящего перехода (25 К). Анализ очень малых (не доступных для измерения с помощью СИ) изменений энергии фононов на начальном участке кривой дисперсии поперечных акустических фононов позволил определить характеристическую длину нематических электронных корреляций в зависимости от температуры. Было показано, что длина корреляции нематических флуктуаций нарастает от 10 Å при 100 К до 100 Å (в 40 раз превышает длину связи Fe-Fe) при температуре сверхпроводящего перехода (T_c = 25 K). При дальнейшем понижении температуры длина корреляции резко спадает. Полученная температурная зависимость корреляционной длины предполагает конкуренцию нематических флуктуаций, возникающих благодаря магнитным флуктуациям, со сверхпроводимостью. В [28] предполагали, что дальнейшее изучение зависимости корреляционной длины нематических флуктуаций от степени допирования и химического состава соединений поможет получить новую информацию о взаимосвязи нематических флуктуаций и сверхпроводимости.

1.2. 4d-квантовые материалы

Оксиды рутения также демонстрируют богатство квантовых фаз, включая сверхпроводимость с триплетным механизмом спаривания, квантовые критические явления, нематические электронные фазы, спиновые жидкости, твердотельный аналог режима Хиггса и т.д. Эти явления обусловлены сильными спин-орбитальными взаимодействиями и электронными корреляциями.

Методы неупругого рассеяния СИ начали играть в этой научной проблематике очень важную, а зачастую и определяющую роль в силу особенностей взаимодействия рентгеновских фотонов с электронной подсистемой.

Благодаря недавнему существенному улучшению разрешающей способности метода резонансного неупругого рассеяния рентгеновского излучения до уровня лучше 100 мэВ для энергий фотонов в несколько кэВ стало возможным изучение дисперсии фононов, магнонов и зарядовых возбуждений. В [29] были измерены кривые дисперсии одномагнонных возбуждений с использованием энергий фотонов в области 1-5 кэВ (что до недавнего времени было невозможно в силу причин, описываемых в рассматриваемой статье). Полученные результаты для SrRu₂O₆ были успешно описаны в рамках спин-волновой теории двухмерного гамильтониана Гейзенберга с небольшим вкладом анизоторопии. Была проведена оценка величины обменного интеграла, которая позволила сделать вывод о сильной гибридизации Ru T_{2g}- и О 2*p*-орбиталей, что приводит к уменьшению величины упорядоченного магнитного момента в изучаемом соединении в соответствии с имеющимися теоретическими предсказаниями. Наблюдавшуюся экспериментально щель в спектре дисперсии магнонов в центре зоны Бриллюэна объяснили как следствие внутриионного спин-орбитального взаимодействия, приводящего к высокой температуре Нееля в данной системе.

Тем не менее неупругое рассеяние нейтронов, как поляризованных, так и неполяризованных, остается исключительно эффективным и прецизионным методом исследования спин-фононного взаимодействия и выявления скрытого параметра порядка, возникающего в электронной подсистеме (например, [30]).

В качестве примера приведем работу, связанную с наблюдением аналога бозона Хиггса в конденсированных средах с сильными электронными корреляциями [31]. Изучался квазидвумерный антиферромагнетик Ca_2RuO_4 . С использованием метода времени пролета в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов было обнаружено необычное отклонение в дисперсии поперечных спиновых волн от ожидаемого для типичного Гейзенберговского антиферромагнетика. В частности, вместо минимума энергии магнонов в центре зоны Бриллюэна для изучаемого соединения наблюдался максимум. Данный факт указывает на триплетный характер магнетизма и на то, что система находится в состоянии, близком к квантовой критической точке. Кроме этого, с помощью поляризованных нейтронов в [31] однозначно выделена в спектре возбуждений амплитудная мода Хиггса. Экспериментальные данные были подтверждены модельными расчетами.

1.3. 5d-квантовые материалы

Для соединений данной группы (оксиды иридия и осмия), пожалуй, наиболее интересные на сегодня результаты получены методом резонансного неупругого рассеяния рентгеновских фотонов. В случае 5*d*-соединений релятивистское по природе спин-орбитальное взаимодействие оказывается наиболее сильным. Это взаимодействие приводит к нетривиальной топологии электронных зон, проявлению экзотических топологических состояний вещества с нарушенной временной инвариантностью.

В [32] исследовано соединение структурной серии Раддлесдена-Поппера Sr₂IrO₄, в котором формируются изолированные слои IrO₂, в которых расположены магнитные моменты иридия. С помощью резонансного неупругого рассеяния СИ в спектре магнитных возбуждений дополнительно к низкоэнергетичным (ниже 200 мэВ) одномагнонным ветвям были обнаружены дополнительные возбуждения, демонстрирующие сильную лисперсионную зависимость в диапазоне энергий 400-800 мэВ, доказывающую, что эти возбуждения когерентно распространяются в кристаллической решетке. Данные возбуждения отнесены к новому типу возбуждений, а именно спин-орбитальным экситонам. Наблюдение нового типа элементарных возбуждений имеет важное значение для дальнейшего развития теоретических представлений о системах с сильным спин-орбитальным взаимодействием.

Другое соединение из серии этого семейства исследовано в [33]. В соединении Sr₃Ir₂O₇ плоскости IrO₂ формируют бислои, поэтому их структура подобна структуре двухслойных купратов, относящихся к высокотемпературным сверхпроводникам. Для данного соединения электронное допирование предоставляет уникальные возможности для реализации новых фаз. Небольшие уровни допирования атомами La практически не оказывают влияния на структуру IrO₂ плоскостей. но позволяют проследить эволюцию системы в процессе Моттовского перехода через границу металл-изолятор в присутствии сильного межслоевого взаимодействия и одноосной магнитной анизотропии. Эволюция основного состояния системы в зависимости от уровня допирования вызывает различные интерпретации и стимулирует экспериментальные исследования с помощью различных методов. В данной работе с использованием упругого и неупругого резонансного рассеяния СИ была выявлена вызываемая электронным допированием эволюция от трехмерного дальнего антиферромагнитного порядка к трехмерному порядку с ближним порядком при переходе через границу диэлектрик-металл и дальнейшему формированию двумерного антиферромагнитного упорядочения с ближним порядком в металлической фазе соединения вдали от границы перехода. При этом наблюдались сильное затухание магнонов с ростом уровня допирования и подавление щели в спектре магнонов в состоянии двумерного антиферромагнитного упорядочения с ближним порядком. Эти факты свидетельствуют о том, что повышение концентрации зонных электронов проводимости подавляет антиферромагнитный порядок, ослабляет связь между локализованными моментами и приводит к появлению сильных антиферромагнитных флуктуаций. Полученные результаты важны для развития физической теории влияния уровня электронного допирования в Моттовских изоляторах с сильным электрон-орбитальным взаимодействием в присутствии сильной связи между магнитными слоями.

Эволюция магнитных возбуждений при переходе металл—изолятор была исследована и на образце NaOsO₃ [34]. В отличие от рассмотренного выше соединения данная система не требует введения допирующих электронных добавок, поскольку в ней указанный переход происходит под влиянием температуры. Было показано, что хорошо выраженные низкоэнергетичные магноны в фазе изолятора демонстрируют падение интенсивности и затухание при приближении к температуре перехода в металлическое состояние (414 K). Этому сопутствует появление широкого континуума возбуждений, теоретически находящее свое объяснение как развитие магнитных флуктуаций антиферромагнитной ферми-жидкости.

Таким образом, обнаружены универсальные особенности трансформации спектра магнитных возбуждений при переходе металл—изолятор, которые важны для дальнейшего развития теоретических представлений о физической природе указанного перехода в оксидах переходных металлов с конкурирующими взаимодействиями и сильной спин-орбитальной связью.

Влияние высокого давления на магнитную структуру и магнитную динамику было исследовано на системе $Sr_3Ir_2O_7$ [35]. Барическая зависимость спектра магнонов изучалась при 150 К в диапазоне давлений 0–12 ГПа. Высокое давление приводит к существенному смягчению спектра с линейной зависимостью энергии магнонов пропорционально примерно 1.5 мэВ/ГПа. Линейная экстраполяция экспериментальных данных пред-

сказывает коллапс магнитной щели при давлениях около 58 ГПа, что находится в согласии с известным значением давления, при котором происходит структурный фазовый переход. Данный факт подтверждает сильную связь между магнитными и решеточными степенями свободы. Но основной вывод данной работы состоит в демонстрации уникальной возможности измерений низкоэнергетических элементарных возбуждений с использованием СИ при низких температурах и высоких давлениях.

1.4. 5f- электронные системы с сильными корреляциями

В то время как 4*f*-электронные системы с сильными корреляциями достаточно подробно изучены (например, [17]), 5*f*-соединения гораздо менее исследованы. Причиной тому в основном является ралиоактивность большинства актиноилов. а также трудности получения монокристаллических образцов. Для метода рассеяния тепловых нейтронов дополнительные ограничения накладываются большим значением сечения поглощения большинства этих элементов. Плотность фононных состояний менее информативна, чем законы дисперсии элементарных возбуждений, поскольку является интегральной характеристикой динамических свойств. Тем не менее для данного класса соединений измерения плотности фононных состояний позволяют получить важную информацию об их микроскопической динамике.

Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом носит по своей природе когерентный характер (за исключением неупругого ядерного резонансного рассеяния – эффекта Мессбауэра). В связи с этим измерение плотности фононных состояний возможно путем измерения кривых дисперсии фононов вдоль достаточно большого числа направлений в обратном пространстве и интегрирования результатов по всем измеренным волновым векторам фононов. Такой подход был успешно реализован в [36], но он крайне трудоемок и времязатратен. Поэтому как альтернатива применяется метод, аналогичный используемому в нейтронных экспериментах для измерения плотности фононных состояний на когерентно рассеивающих образцах. Реализация этой методики подробно описана в [37]. Она стала возможна благодаря тому, что на современных источниках СИ удается проводить измерения в широком диапазоне векторов рассеяния, сравнимом с тем, что достигается на нейтронных источниках, и усреднение результатов по достаточно большому числу зон Бриллюэна позволяет получать хорошее усреднение когерентных эффектов.

В [38] использовался метод неупругого рассеяния СИ для измерения функции плотности фононных состояний и сравнения экспериментальных данных с теоретическими расчетами для диоксида плутония (высокое сечение поглощения нейтронов и высокая химическая токсичность в сочетании с радиоактивностью делают невозможным использование нейтронного рассеяния). В результате сравнения экспериментальных данных с различными вариантами теоретических расчетов с использованием метода функционала плотности было продемонстрировано, как новые физические приближения, включаемые в расчеты, позволяют значительно улучшить предсказательную силу теорий электронного строения для моделирования динамики кристаллической решетки. Эти результаты вносят важный вклад в повышение надежности предсказательной силы теоретических расчетов термодинамических и транспортных свойств технологически важных материалов.

Естественный уран – один, пожалуй, из немногих представителей рассматриваемого семейства элементов, обладающий умеренным сечением поглощения нейтронов и значительным (в основном когерентным) сечением рассеяния. Это позволило с помощью неупругого рассеяния тепловых нейтронов исследовать плотность фононных состояний и эффекты ангармонизма в UO₂ [39]. Соединение является моттовским изолятором, в котором кинетика фононов и ангармонизм решеточных колебаний очень чувствительны к электронной структуре этого соединения с сильными электронными корреляциями. Полученная экспериментально плотность фононных состояний оказалась в хорошем согласии с результатами, полученными ранее на основе измерения кривых дисперсии фононов в данном соединении при учете уширения фононных линий за счет ангармонизма и функции разрешения нейтронного спектрометра, использованного в работе. Вместе с тем теоретические расчеты плотности фононных состояний на базе первых принципов с использованием метода функционала плотности не позволили получить удовлетворительного согласия с экспериментом. Таким образом, экспериментально измеренные функции плотности фононных состояний могут служить достаточно надежным тестом современных теоретических моделей, используемых для их расчетов.

Яркий пример исследований динамики решетки методом неупругого рассеяния СИ на образце малого размера и под давлением приведен в [40]. Подобные исследования с нейтронами возможны только в экспериментах по дифракции, но немыслимы для неупругого рассеяния в силу низкой светосилы нейтронных методов по сравнению с СИ. Исследовалось влияние высокого давления в α-U на поведение мягкой фононной моды вдоль направления [100]. Монокристалли-

ческий образец размером ~80 × 70 × 10 мкм³ помещался в алмазные наковальни. Эксперименты проводились до давления 20 ГПа. Задачей исследования была проверка теоретического предсказания, что высокое давление подавляет основное состояние в виде ВЗП и стабилизирует сверхпроволяшее основное состояние с максимальной температурой сверхпроводящего перехода. В результате экспериментов было обнаружено обратимое подавление мягкой фононной моды, приводящее к ее исчезновению при 20 ГПа. Это поведение напрямую связано с электрон-фононным взаимодействием в α-U. Таким образом, были получены важные экспериментальные результаты для дальнейшего развития теории сильно коррелированных электронных систем.

2. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ И МУЛЬТИФЕРРОИКИ

Данные материалы также вызывают большой интерес исследователей, поскольку демонстрируют спектр необычных физических свойств, включая взаимодействие магнитной и решеточной подсистем, новые свойства, вызываемые размерными эффектами, конкурирующие структурные нестабильности и т.д.

Соединение BiFeO₃ относится к наиболее изученным объектам, проявляющим мультиферроидные свойства, и стало, по сути, модельным вешеством, на котором изучаются различные физические эффекты. В [41] с помощью неупругого рассеяния нейтронов с использованием техники времени пролета было измерено температурное поведение низколежащих фононных ветвей. Обнаружено, что на границе зоны Бриллюэна наблюдается рост ширин фононов на уровне 1 мэВ в диапазоне температур 500-700 К при приближении к температуре Нееля (640 К). Представляется, что такие малые изменения ширин линий фононов невозможно сегодня измерять методами СИ. Наблюдаемый эффект связывается с плавлением антиферромагнитного порядка при приближении к температуре Нееля и позволяет предположить связь между фононами и магнитными возбуждениями. Данное заключение согласуется и с ранее наблюдавшимся методом рамановского рассеяния аномальным поведением оптических фононов при приближении к температуре Нееля и, возможно, является общим свойством всех материалов мультиферроиков.

Теллуриды элементов 14 группы таблицы Менделеева (Ge, Sn) являются узкозонными полупроводниками и, по-видимому, наиболее изученными двухатомными сегнетоэлектриками. В высокотемпературной параэлектрической фазе соединения имеют кубическую структуру типа NaCl, а при понижении температуры происходит фазовый переход типа смещения (хотя в недавних публикациях появились утверждения, что переход относится к типу порядок—беспорядок) в полярную ромбическую фазу. Температура перехода для теллурида германия составляет 705 К, в теллуриде олова намного ниже и составляет ~100 К, а в теллуриде свинца фазового перехода в полярную фазу вообще не происходит. При этом температурное поведение диэлектрической восприимчивости следует закону Кюри и для теллурида свинца. В этом соединении наблюдается мягкая сегенетоэлектрическая мода, конденсации которой, тем не менее, не происходит вплоть до самых низких температур.

Попытка выяснить причины отсутствия фазового перехода в теллуриде свинца была реализована в [42] с использованием лазера на свободных электронах. Изучались микроскопический механизм возникновения мягкой фононной моды и связанные с этой модой эффекты ангармонизма. Известно, что сегнетоэлектричество в рассматриваемом семействе соединений очень чувствительно к концентрации носителей заряда. Сверхбыстрое фотовозбуждение позволяет модифицировать электрон-фононное взаимодействие через перераспределение заселенности носителей заряда вблизи краев зоны. При этом не изменяется объем элементарной ячейки и не возникают связанные с допированием структурные дефекты. Поэтому мотивацией данной работы было использование сверхбыстрого рассеяния рентгеновских фотонов и расчетов на основе первых принципов для выделения роли электрон-фононного взаимодействия в фотовозбужденном состоянии РbTe.

В результате экспериментов было показано, что перераспределение носителей заряда по импульсам вблизи краев зон согласуется с ослаблением межатомных взаимодействий дальнего порядка вдоль (100) направления кубической решетки. Причиной этого является фотовозбуждение делокализованных носителей заряда из резонансных связывающих состояний в антисвязывающие состояния *p*-орбиталей. Это ослабляет факторы, ведущие к сегнетоэлектрической деформации кристаллической решетки, и стабилизирует параэлектрическую фазу. В результате поперечная акустическая фононная мода смягчается, а поперечная оптическая мода становится жестче вблизи центра зоны Бриллюэна. Согласно расчетам на основе первых принципов эти изменения фононных мод обусловлены сильным электрон-фононным взаимодействием. Полученные результаты согласуются с общепризнанной картиной химической связи в исследуемом соединении и демонстрируют важность особенностей электронных состояний вблизи краев электронных зон в формировании равновесной кристаллической структуры в резонансно связанных структурах.

Активный интерес исследователей вызывают сегнетоэлектрики-релаксоры. Эти соединения активно изучаются с 50-х годов прошлого века, но до сих пор остаются одним из наименее понятых классов материалов в физике твердого тела. Во многом это связано с отсутствием адекватных экспериментальных методов для прямой проверки разрабатываемых теоретических моделей. Как и в обычных сегнетоэлектриках, в данном семействе материалов наблюдается замороженный дипольный момент внутри доменов. Но эти домены имеют наноразмеры, хаотически ориентированы друг относительно друга и демонстрируют ориентационную мобильность. В результате переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу связан с замедлением динамики нанодоменов, фазовый переход оказывается размытым по температуре и четко определенная температура Кюри в таких соединениях отсутствует. Замораживание динамики доменов вызывает частотную зависимость диэлектрической восприимчивости. Положение температурного максимума восприимчивости зависит от частоты, сама восприимчивость растет с уменьшением частоты и принимает максимальные значения на низких частотах (ГГц и ниже), в то время как затухание ведет себя противоположным образом.

Сегнетоэлектрики-релаксоры привлекают большой интерес и с точки зрения уникальных возможностей в плане практических приложений. В частности, гигантская электромеханическая связь в данном типе материалов вызвала грандиозный прогресс в развитии сенсоров и ультразвуковых приборов.

В [43] с помощью неупругого рассеяния нейтронов исследовалась динамика кристаллической решетки и локальной атомной структуры в полярных нанообластях сегнетоэлектрика-релакcopa PMN-*x*PT {(1 - x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃]-*x*PbTiO₃} (x = 30%). В этом исследовании удалось наблюдать очень тонкие температурные изменения в области фононов низких частот (с помощью СИ такие тонкие эффекты на сегодня регистрировать нереально). В результате было продемонстрировано, что гибридизация локальной динамики полярных нанообластей с поперечными акустическими фононами приводит к расщеплению фононной ветви на две, одна из которых более низкочастотная, а вторая более высокочастотная по сравнению с негибридизованной фононной ветвью. Сделан вывод, что локальные колебания полярных нанообластей оказывают сильное влияние на упругую сдвиговую жесткость и этот эффект можно использовать для понимания и выработки стратегии по увеличению гигантской электромеханической связи в сегнетоэлектрикахрелаксорах.

Неупругое рассеяние нейтронов имеет неоспоримые преимущества при исследованиях водородсодержащих образцов. Водород обладает аномально большим сечением некогерентного рассеяния нейтронов, что препятствует измерениям дисперсионных соотношений для фононов на протонированных образцах. Но амплитуда когерентного рассеяния нейтронов на дейтерии (тяжелый изотоп водорода) сравнима, а во многих случаях гораздо выше амплитуд рассеяния на более тяжелых элементах, а некогерентное сечение рассеяния нейтронов на дейтерии очень мало. Дейтерирование образцов, как правило, не изменяет физико-химических свойств материалов. Это позволяет изучать динамику протонной подсистемы дейтерированных кристаллов с гораздо более высокой точностью, чем методами СИ, для которых амплитуда рассеяния рентгеновских фотонов на водороде является минимальной среди всех элементов таблицы Менделеева, поскольку электронная оболочка атома содержит всего один электрон. В [44] исследовался молекулярный димерный изолятор Мотта *k*-(BEDT-TTF)₂ $Cu[N(CN)_2]Cl$, где BEDT-TTF (ET) есть $C_6S_8[(CH_2)_2]_2$. Данное соединение относится к сегнетоэлектрикам, в которых возникновение полярной фазы обусловлено не сдвигами позиций атомов, а электронными степенями свободы, такими как спин и заряд. Температурная зависимость дисперсии фононов выявила сильное затухание низколежащих оптических мод при переходе металл-изолятор, совпадающем с переходом параэлектриксегнетоэлектрик. Наблюдаемый эффект свидетельствует об эффектах перенормировки, обусловленных зарядовыми флуктуациями. Соответственно, затухание фононных мод вблизи температуры фазовых переходов возникает за счет взаимодействия решеточных степеней свободы и внутридимерной (ЕТ), зарядовой плотности состояний.

Но и в области исследования сегнетоэлектриков неупругое рассеяние СИ вносит свой важный и уникальный вклад.

Сравнительно недавно открытый сегнетоэлектрик Bi_2SiO_5 обладает полярными свойствами при комнатной температуре благодаря скручиванию SiO_4 тетраэдров вокруг оси квазиодномерных цепочек, сформированных этими тетраэдрами. Мягкая полярная мода, ответственная за фазовый переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу, также связана с кручением SiO_4 -групп вокруг оси цепочек тетраэдров. Исследование этой мягкой моды методом рассеяния нейтронов невозможно, поскольку монокристаллы удается получить только в виде очень тонких пластин. Несмотря на гораздо худшую разрешающую способность экспериментов по неупругому рассеянию СИ по сравнению с нейтронными методами, в [45] обнаружены важные эффекты в системе по мере приближения к температуре Кюри. Во-первых, наблюдалась мягкая мода на границе зоны Бриллюэна при приближении к температуре Кюри. Во-вторых, было зарегистрировано существенное затухание фононов этой моды. Данные факты свидетельствуют о тенденции к антисегнетоэлектрическому упорядочению в изучаемом соединении. При этом в более ранних исследованиях методом спектроскопии комбинационного рассеяния была обнаружена конденсация мягкой сегнетоэлектрической моды в центре зоны Бриллюэна при температуре Кюри. Таким образом, в исследуемом соединении была обнаружена конкуренция сегнетоэлектрического и антисегнетоэлектрического упорядочения при приближении к температуре фазового перехода.

3. ПОЛУПРОВОДНИКИ

Динамика решетки полупроводниковых материалов определяет процессы теплового транспорта, а значит влияет на эффективность отвода тепла от миниатюрных приборов опто- и микроэлектроники. Кроме этого, фононы влияют на транспорт фотовозбужденных носителей заряда посредством электрон-фононного взаимодействия.

В связи с этим исследования эффектов ангармонизма и эффектов, связанных с электрон-фононным взаимодействием, вызывают большой интерес.

В [46] с использованием неупругого рассеяния СИ в геометрии на отражение была изучена решеточная динамика тонких (6.2 мкм толщиной) пленок InN, выращенных на подложке GaN/canфир. Исследованный образец имеет большое значение в технологических применениях при создании оптоэлектронных приборов и солнечных батарей. Подобные образцы недоступны для исследований нейтронными методами в силу намного более низкой яркости, достижимой на нейтронных источниках для исследования тонких пленок. В результате было получено очень хорошее согласие экспериментально измеренных дисперсионных соотношений для низкоэнергетических ветвей фононов и их поляризации с расчетами на основе первых принципов. Хорошее согласие между расчетами и экспериментом было достигнуто и для компонент тензора упругости.

С использованием неупругого рассеяния СИ в сочетании с теоретическими расчетами были проанализированы дисперсионные соотношения для фононов в эпитаксиальных пленках алмаза (25 мкм толщиной), допированных бором [47]. Была продемонстрирована сильная электрон-фононная связь в исследованном образце и получены указания на проявления неадиабатической аномалии Кона. Данная аномалия возникает, когда электронная экранировка решеточных колебаний проявляется на характерных временах, сравнимых с периодом атомных колебаний. То есть полученный результат служит указанием на нарушение адиабатического приближения Борна–Оппенгеймера, которое в большинстве наблюдаемых в твердых телах эффектов очень хорошо выполняется. Учет неадиабатических эффектов в теоретических расчетах дисперсии фононов в изучаемой системе позволил получить практически идеальное согласие теории и эксперимента.

Эффективность совместного использования СИ и нейтронов продемонстрирована в [48] при исследовании эффектов локализации колебательных степеней свободы атомов за счет эффектов ангармонизма в селениде свинца PbSe. Хорошо известно, что ангармонизм фононов приводит к понижению теплопроводности. Но менее известно, что ангармонизм может приводить к локализации фононных мод даже в идеальных кристаллах, приводя к дисперсионным соотношениям, похожим на бездисперсионные моды колебаний невзаимодействующих точечных дефектов в кристаллах. Именно такой эффект наблюдался в исследованном вешестве, что проявлялось в подавлении дисперсии поперечных оптических фононов. Данный эффект дает важную информацию с точки зрения возможностей оптимизации (существенного подавления) теплопроводности полупроводниковых материалов, используемых для создания термоэлектрических преобразователей.

Можно предположить, что в рассматриваемой области методы неупругого рассеяния СИ играют если не ведущую, то по меньшей мере сравнимую с неупругим рассеянием нейтронов роль.

Тем не менее нейтронные методы имеют свою уникальную нишу в исследованиях ангармонизма полупроводников. Связано это с возможностью достичь исключительно высокой разрешающей способности в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов, которой, по всей видимости, никогда не удастся достичь при использовании СИ. Так, в [49] продемонстрирована возможность измерения энергии фононов с разрешением лучше 10 мкэВ с использованием метода спинового эха на трехосном спектрометре неупругого рассеяния нейтронов. В диапазоне температур 5-295 К были измерены изменения энергии поперечных акустических фононов в монокристалле Ge⁷⁶. Полное изменение энергии фононов в изученном диапазоне температур составило всего 0.15 мэВ.

Сочетание высокой разрешающей способности и чувствительности нейтронов к динамике водорода в кристаллах было использовано в [50] при изучении влияния времени жизни фононов на теплоперенос в метиламмонии иодида свинца. Гибридные органические-неорганические перовскиты в последнее время рассматриваются в качестве перспективных недорогих полупроводниковых материалов для солнечных батарей и других оптоэлектронных приложений. Как отмечалось выше, электрон-фононное взаимодействие играет важную роль в формировании физических свойств этих материалов. Отличительной особенностью исследованного соединения по сравнению с обычными полупроводниками является наличие сильного структурного беспорядка. Органические катионы CH₃NH₃⁺ претерпевают быстрые реориентации вокруг среднего положения в кристаллической решетке. Еще более усложняет картину динамики решетки сильная связь между органическими катионами и неорганическим окружением иодида свинца. А динамика решетки напрямую связана с транспортными свойствами фотовозбужденных носителей заряда через электрон-фононное взаимодействие. Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов с высоким (0.1 мэВ) разрешением позволили измерить времена жизни акустических фононов, которые оказались в 50-500 раз короче, чем в обычных полупроводниках. Расчеты динамики решетки с учетом эффектов ангармонизма показали, что короткие времена жизни фононов обусловлены высокой плотностью низкочастотных оптических мод колебаний. Эти моды возникают как результат большого количества степеней свободы органических катионов в сочетании с очень сильным фонон-фононным взаимодействием. Был сделан вывод, что короткие времена жизни фононов обусловливают низкую теплопроводность материала и влияют на процессы охлаждения горячих носителей заряда. Дальнейшее изучение электрон-фононного взаимодействия в аналогичных гибридных перовскитах позволит выработать стратегию направленного синтеза новых материалов для применения в качестве солнечных батарей и других оптоэлектронных **устройств**.

4. ИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ

Проблемы чистой энергетики, создания новых типов источников питания стимулируют значительную активность исследований в области новых материалов, демонстрирующих протонную проводимость и проводимость по щелочным ионам.

Несмотря на высокие эксплуатационные параметры литиевых батарей, интерес к источникам питания, в которых перенос заряда осуществляется другими типами ионов, не ослабевает. Связано это с ограниченностью ресурсов металлического лития и одновременно ростом востребованности устройств хранения электроэнергии. В [51] исследован механизм диффузии ионов натрия в кобальтите натрия Na_xCoO₂. Натрий намного дешевле, а распространенность этого металла в

природе намного выше, чем у лития. При этом параметры батарей на основе натрия уступают по своим характеристикам только литиевым аналогам. Каналы диффузии ионов в кристаллах и энергии активации таких процессов определяют скорость заряда и разряда батареи в процессе эксплуатации. Квазиупругое рассеяние нейтронов на сегодня является единственным экспериментальным методом, позволяющим изучать как временные, так и пространственные характеристики процессов самодиффузии. Методы СИ для таких исследований принципиально не подходят в силу когерентного характера взаимодействия с веществом, тогда как самодиффузия есть, по сути, некогерентный процесс. Натрий оказывается хорошо подходящим ионом для изучения процессов его самодиффузии в кристаллах благодаря достаточно высокому значению некогерентного сечения рассеяния нейтронов. В сочетании с ранее проведенными измерениями проводимости материала в зависимости от концентрации x ионов натрия в кристалле позволили сделать важные выводы о факторах, как способствующих, так и препятствующих диффузии ионов. Связные многовакансионные кластеры натриевых ионов увеличивают коэффициент диффузии, а формирование дальнего упорядочения ионов в виде суперструктур подавляет диффузионную способность. Полученные данные позволяют сделать вывод, что допирование слоев переходного металла ионами щелочного металла в концентрациях, не способствующих образованию сверхструктур, ведет к формированию дефектных кластеров, способствующих хорошей диффузионной подвижности шелочных ионов.

Сложные оксиды, обладающие протонной проводимостью, привлекают особое внимание за счет большого потенциала их использования в качестве эффективных ионных электролитов для создания топливных ячеек следующего поколения. В [52] приведены результаты исследований локальной структуры и колебательной динамики протонов в $Ba_2In_2O_5(H_2O)_x$ с помощью ИК-спектроскопии, неупругого рассеяния нейтронов и расчетов методом молекулярной динамики на основе первых принципов. Нейтронное рассеяние позволяет наблюдать колебательные моды, запрещенные правилами отбора в ИК-спектрах и спектрах комбинационного рассеяния, и проводить количественный анализ экспериментальных результатов. Было показано, что в соединении имеется два типа протонных позиций, отвечающих различным геометриям водородных связей. Небольшая часть протонов формирует аномально сильные водородные связи. Дегидратирование стимулирует разделение протонов в кристалле между кислородобогащенными и кислородобедненными доменами. Это указывает на сложный, анизотропный механизм транспорта протонов в

частично гидратированных фазах. Указанные закономерности мотивируют поиск способов избегать разделения фаз, возможно, посредством соответствующего катионного замещения, с целью увеличения протонной проводимости. Также данные исследования важны для понимания механизма изменений характеристик реальных топливных ячеек в процессе эксплуатации, поскольку он подразумевает периодическую гидратацию и дегидратацию.

В последние годы металлоорганические каркасные структуры привлекают внимание в качестве нового типа протонных проводников. Функционализация органических компонент, входящих в состав этих материалов, позволяет контролируемым образом вводить в структуру кислотные группы, повышающие эффективность формирования транспортных каналов для протонов. В [53] исследовалось влияние свободных фрагментов карбоновой кислоты на протонную проводимость таких соединений. В тех составах. где все карбоновые группы были связаны с металлическими центрами, несмотря на присутствие протонированных карбоновых групп, свободные карбоновые группы отсутствуют и это препятствует диффузии протонов. В составах с присутствием свободных карбоновых групп наблюдалось 100кратное увеличение протонной проводимости, и эксперименты по квазиупругому рассеянию нейтронов позволили установить микроскопический механизм и параметры процесса диффузии.

5. ДИНАМИКА БИО-И БИОМЕДИЦИНСКИХ СИСТЕМ

Традиционно в сфере изучения динамики полимеров и биологических систем, как модельных, так и реальных, нейтронное рассеяние играло определяющую роль. Это связано по меньшей мере с тремя факторами: большей чувствительностью к динамике водорода; низкочастотной динамикой, которая недоступна методам СИ в силу недостаточной разрешающей способности; слабым в отличие от СИ взаимодействием нейтронов с веществом, за счет чего исследуемая система не подвергается радиационным повреждениям. На сегодня ситуация в целом существенно не изменилась, но методы СИ продемонстрировали свою высокую эффективность при решении некоторых исключительно интересных вопросов в данной области.

В качестве примера можно привести работы по исследованию динамики биологических мембран [54 и ссылки в ней] с помощью неупругого рассеяния СИ и моделирования методом молекулярной динамики. Биологические мембраны обладают исключительной гетерогенностью по химическому составу и фазовой неоднородностью. Механизмы этой гетерогенности до сих пор окон-

чательно не выяснены. В рассматриваемой работе использовался метод неупругого рассеяния СИ для измерения дисперсии элементарных возбуждений в тонких пленках многокомпонентных фазово-разделенных смесей липидов в геометрии, когда треугольник рассеяния лежит в плоскости пленки. Нейтронное рассеяние имеет существенные ограничения для изучения подобных объектов. Во-первых, тонкие пленки дают слишком слабый сигнал для регистрации низкосветосильными методами неупругого рассеяния нейтронов. Во-вторых, для изучения многокомпонентных систем необходимо использовать дейтерированные компоненты, что может оказаться нетривиальной задачей. В-третьих, за счет чисто когерентного характера взаимодействия рентгеновских фотонов с веществом в экспериментах с СИ не возникает проблема фона некогерентного рассеяния, от которого невозможно полностью избавиться в нейтронном рассеянии.

В дополнение к ранее наблюдавшимся акустическим фононным модам в рассматриваемой работе была обнаружена оптическая мода колебаний, демонстрирующая щель при волновых векторах ниже 7 нм⁻¹. Данное наблюдение приписано антифазным колебаниям липидно-холестериновых пар в пространственно ограниченных областях с характерными размерами ~9 Å (так называемых "rafts", наличие которых в реальных биологических мембранах общепризнано). Наблюдение этой новой оптической моды колебаний дополняет информацию о механизмах взаимодействия различных компонент реальных биологических мембран. Наличие связанных пар. имеющих динамический характер, т.е. формирующихся и распадающихся на субнаносекундных временных интервалах, ранее не наблюдалось.

Но, как упомянуто выше, неупругое рассеяние нейтронов обладает неоспоримыми преимуществами, особенно при исследованиях низкочастотной динамики, которая наблюдается в большинстве полимерных биологических систем.

Металлические наночастицы обладают огромным потенциалом с точки зрения приложений в биологии и биомедицине. Для реализации этого потенциала наночастицы должны быть покрыты соответствующими функциональными органическими группами, обеспечивающими биосовместимость. Например, в [55] исследовалась динамика золотых наночастиц (25 Å), покрытых слоем полиэтиленгликоля разной толщины (примерно равным и в 2.4 раза больше радиуса наночастиц) и помещенных в раствор тяжелой воды. Поскольку процессы трансляционной динамики наночастицы как целого и релаксация в полимерном покрытии происходят на существенно различных частотах, их возможно разделить в экспериментах по нейтронному спиновому эхо. Для наночастиц с толстым полимерным покрытием экспериментально наблюдались трансляционная динамика и внутренняя динамика полимерных цепей. Последняя хорошо описывалась с помощью молекулярной динамики и подчинялась модели Роуза, в которой все степени свободы полимерной цепи подавлены, за исключением движения всей цепи как целого. Для более тонкого полимерного покрытия наблюдалась только трансляционная динамика наночастиц как целого.

Современное состояние развития методик неупругого рассеяния нейтронов позволяет изучать реальные биологические объекты, в том числе в процессе их жизнедеятельности. Внутри живых клеток находится полидисперсная смесь различных макромолекул, включая белки, полисахариды, РНК, ДНК и др. Эти макромолекулы находятся в воде, и их мобильность, третичная структура и структурная стабильность играют важную роль в физико-химических и физиологических процессах внутри клетки. В [56] изучена диффузия иммуноглобулинов в среде, имитирующей реальное внутриклеточное пространство. При анализе экспериментальных данных квазиупругого рассеяния нейтронов (за пределами стандартного подхода моделирования коллоидных систем) учитывалась полидисперсность внутриклеточной макромолекулярной смеси. Клетки бактерий Escherichia coli выращивались в дейтерированном питательном растворе, затем растворялись и из раствора удалялись мембраны. Полученная смесь использовалась как модель полидисперсной внутриклеточной среды. В результате получалась полностью дейтерированная модель внутриклеточных макромолекул, которую разбавляли в определенных концентрациях тяжелой водой и добавляли протонированные молекулы иммуноглобулина. Благодаря аномально высокому сечению некогерентного рассеяния нейтронов протонами в сигнал квазиупругого рассеяния основной доминирующий вклад вносят молекулы иммуноглобулина. В результате измерений были определены временные и пространственные параметры диффузии этих молекул в зависимости от концентрации. Полученные экспериментальные данные удалось на качественном уровне объяснить с помошью теоретической модели, учитывающей гидродинамические взаимодействия в сложной полидисперсной системе. Было обнаружено, что за счет этих взаимодействий в полидисперсной системе замедление процесса диффузии белков малого размера значительно слабее, чем в монодисперсной системе. И наоборот, для белков большого размера замедление диффузии существенно больше в полидисперсной системе, чем в монодисперсной. Данный результат важен для понимания внутриклеточных физико-химических процессов и реакций, а также кинетики формирования больших самоорганизующихся структур.

В [57] изучена динамика воды внутри живых клеток бактерий Shewanella oneidensis. Эти бакте-

рии могут существовать в условиях высоких давлений, что стало одной из мотиваций данного исследования. Бактерии находились в водном растворе под давлением 500 МПа, и динамика воды внутри клеток исследовалась методом квазиупругого нейтронного рассеяния. Для выделения сигнала от внутриклеточной воды использовалась методика дейтерирования бактерий и измерений сигналов в легкой и тяжелой воде, в которые помещались бактерии. В результате было обнаружено, что высокие давления понижают коэффициент самодиффузии воды по сравнению с условиями нормального давления, что коррелирует с повышением ее вязкости под давлением и играет важную роль в понимании механизмов диффузии ионов, биологических макромолекул и наночастиц большего размера в цитоплазме клеток. Понижение коэффициента диффузии воды приписывается изменениям размеров каналов протекания внутри клетки и взаимодействием воды со стенками этих каналов. Данная картина согласуется с развиваемыми в настоящее время моделями структуры клеток прокариотов, обладающих развитой внутренней организацией. Полученные данные также объясняют возможность блокирования транспорта больших макромолекул и внедренных в клетку наночастиц благодаря изменениям в структуре каналов под действием давления. Это коррелирует с наблюдавшимся ранее понижением скорости внутриклеточных метаболических процессов при повышении давления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из изложенного выше, современные проблемы исследований конденсированных сред сосредоточены на системах с конкурирующими параметрами порядка, взаимодействием решеточных и электронных степеней свободы, наноразмерных эффектах, многокомпонентных полидисперсных системах, включая реальные биологические объекты, нестационарных явлениях. Список, конечно, далек от полноты, но в перечисленных направлениях неупругое рассеяние нейтронов и неупругое рассеяние СИ позволяют получать важную информацию о свойствах таких систем. Для изучения различных аспектов одной и той же проблемы зачастую оказывается более эффективным тот или иной подход. В некоторых случаях обе методики позволяют получать взаимодополняющую информацию, и говорить конкуренции этих методик представляется 0 контрпродуктивным. То есть при планировании экспериментального исследования важно ориентироваться на ожидаемые результаты и, соответственно, выбирать наиболее подходящий и доступный метод. Как правило, и что очень важно, современные исследовательские группы используют не одну методику, а целый комплекс различ-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

ных методов исследований. Именно такой подход в подавляющем большинстве рассмотренных выше исследований позволил получить уникальную информацию о различных свойствах сложных изучаемых систем. Информационные и компьютерные технологии и использование самых современных физических методов для изучения сложных, многокомпонентных объектов становится общепризнанной методологией при проведении современных экспериментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Белушкин А.В., Козленко Д.П., Рогачев А.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2011. № 9. С. 18. https://doi.org/10.1134/S1027451011090047
- 2. *d'Astuto M., Krisch M.* // Collection SFN. 2010. V. 10. P. 487
- https://doi.org/10.1051/sfn/2010010
- 3. *Baron A.Q.R.* // Synchrotron Light Sources and Free Electron Lasers / Eds. Jaeschke E.J. et al. Springer International Publishing Switzerland, 2016. P. 1643. Revised, 2018.
 - https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1504/1504.01098.pdf.
- 4. O'Shea P.G., Freund H.P. // Science. 2001. V. 292. № 5523. P. 1853. https://doi.org/10.1126/science.1055718
- Kempson I.M., Kirkbride K.P., Skinner W.M., Coumbaros J. // Talanta. 2005. V. 67. № 2. P. 286. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.05.026
- 6. Durr H.A., Eimuller T., Elmers H.J. et al. // IEEE Trans. Magn. 2009. V. 45. № 1. P.15.
- https://doi.org/10.1109/TMAG.2008.2006667
 7. Gardner J.S., Ehlers G., Faraone A., Sakai V.G. // Nature Rev. Phys. 2020. V. 2. P. 103. https://doi.org/10.1038/s42254-019-0128-1
- d'Astuto M., Calandra M., Reich S. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 174508. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.174508
- Ueta D., Kobuke T., Yoshida M. et al. // Physica B. 2018. V. 536. P. 21.
- https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.09.110
 10. Burankova T., Hempelmann R., Wildes A., Embs J.P. // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. P. 14452. https://doi.org/10.1021/jp5092416
- Parker S.F., Lennon D., Albers P.W. // Appl. Spectrosc. 2011. V. 65. № 12. P. 1325. https://doi.org/10.1366/11-06456
- Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Solopova N.A. et al. // Sci. Adv. 2016. V. 2. № 7. P. e1600341. https://doi.org/10.1126/sciadv.1600341
- Kozlenko D., Kichanov S., Lukin E., Savenko B. // Crystals. 2018. V. 8. P. 331. https://doi.org/10.3390/cryst8080331
- Hattori T., Sano-Furukawa A., Machida S. et al. // High Pressure Res. 2019. V. 39. № 3. P. 417. https://doi.org/10.1080/08957959.2019.1624745
- Metz A., Steiner M. // Neutron News. 1995. V. 6. № 3. P. 18.

https://doi.org/10.1080/10448639508217695
16. Zaliznyak I.A., Tranquada J.M. // Strongly Correlated Systems. Experimental Techniques / Eds. Avella A., Mancini F. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag,

2015. P. 205.

- https://doi.org/10.1007/978-3-662-44133-6_7
- 17. *Алексеев П.А.* // Успехи физ. наук. 2017. Т. 187. № 1. С. 65.
- https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.04.037785 18. *Krannich S., Sidis Y., Lamago D et al.* // Nat. Commun.
- 2015. V. 6. P. 8961. https://doi.org/10.1038/ncomms9961
- Паршин П.П., Чумаков А.И., Алексеев П.А. и др. // ЖЭТФ. 2016. Т. 150. Вып. 6. С. 1233. https://doi.org/10.7868/S004445101612018X
- Kalt J., Sternik M., Sergueev I. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 121409(R). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.121409
- 21. Haverkort M.W. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 167404.
 - https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.167404
- Ament L.J.P., van Veendaal M., Devereaux T.P., van den Brink J. // Rev. Mod. Phys. 2011. V. 83. P. 705. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.705
- van den Brink J. // Quantum Materials: Experiments and Theory Modeling and Simulation. Forschungszentrum Juelich. 2016. V. 6. P. 12.2. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.705
- Jia C., Wohlfeld K., Wang Y. et al. // Phys. Rev. X. 2016.
 V. 6. P. 021020.
- https://doi.org/10.1103/PhysRevX.6.021020
- Иванов А.С. Дис. "Спектры магнитных и решеточных возбуждений высокотемпературных сверхпроводников"... д-ра физ.-мат. Наук. С.-Петербург, СПбПУ, 2017.
- 26. *Chaix L., Ghiringheli G., Peng Y.Y. et al.* // Nature Phys. 2017. V. 13. P. 952.
- https://doi.org/10.1038/nphys4157
- 27. Yu Li, Yamani Z., Song Y. et al. // Phys. Rev. X. 2018. V. 8. P. 021056. https://doi.org/10.1103/PhysRevX.8.021056
- Weber F, Parshall D., Pintschovius L. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 014516. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.014516
- 29. Suzuki H., Gretarsson H., Ishikawa H. et al. // Nature Mater. 2019. V. 18. P. 563. https://doi.org/10.1038/s41563-019-0327-2
- Buhot J., Measson M.A., Gallais Y. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 035129.
- https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.035129
 31. Jain A., Krautloher M., Porras J. et al. // Nature Phys. 2017. V. 13. P. 633.
- https://doi.org/10.1038/nphys4077
 32. Kim J., Casa D., Upton M.H et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 177003.
- https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.177003 33. Lu Xingye, McNally D.E., Moretti Sala M. et al. // Phys.
- S5. Lu Xingye, McNaily D.L., Morent Sata M. et al. // Filys. Rev. Lett. 2017. V. 118. P. 027202. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.027202
- 34. Vale J.G., Calder S., Donnerer C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. P. 227203. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.227203
- 35. *Rossi M., Henriquet C., Jacobs J. et al.* // J. Synchrotron Rad. 2019. V. 26. № 5. P. 1725. https://doi.org/10.1107/S1600577519008877
- Wehinger B., Bosak A., Refson K. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2015. V. 27. P. 305401. https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/30/305401

- 37. Bosak A., Krisch M. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 224305. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.224305
- Manley M.E., Jeffries J.R., Said A.H. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 132301. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.132301
- Pang J.W.L., Chernatynskiy A., Larson B.C. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 115132. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.115132
- 40. Raymond S., Bouchet J., Lander G.H. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 136401. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.136401
- 41. Schneeloch J.A., Xu Zhijun, Wen Jinsheng et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 064301. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.064301
- 42. *Jiang M.P., Trigo M., Savic I. et al.* // Nature Commun. 2016. V. 7. P. 12291. https://doi.org/10.1038/ncomms12291
- 43. Manley M.E., Abernathy D.L., Sahul R. et al. // Sci. Adv. 2016. V. 2. P.e1501814. https://doi.org/10.1126/sciadv.1501814
- 44. *Matsuura M., Sasaki T., Iguchi S. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 123. P. 027601. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.027601
- 45. *Girard A., Taniguchi H., Souliou S.M. et al.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 134102. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.134102
- 46. Serrano J., Bosak A., Krisch M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 205501. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.205501
- 47. Caruso F., Hoesch M., Achatz P. et al. // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 119. P. 017001. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.017001
- 48. *Manley M.E., Hellman O., Shulumba N. et al.* // Nature Commun. 2019. V. 10. P. 1928. https://doi.org/10.1038/s41467-019-09921-4
- 49. Li F, Shen J., Parnell S.R. et al. // J. Appl. Cryst. 2019. V. 52. P. 755. https://doi.org/10.1107/S1600576719008008
- 50. Gold-Parker A., Gehring P.M., Skelton J.M. et al. // PNAS. 2018. V. 115. № 47. P. 11905. https://doi.org/10.1073/pnas.1812227115
- Willis T.J., Porter D.G., Voneshen D.J. et al. // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 3210. https://doi.org/10.1038/s41598-018-21354-5
- Perrichon A., Jimenez-Ruiz M., Mazzei L. et al. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 17626. https://doi.org/10.1039/C9TA04056K
- 53. Rought P, Marsh C., Pili S. et al. // Chem. Sci. 2019. V. 10. P. 1492. https://doi.org/10.1039/C8SC03022G
- Soloviov D., Cai Y.Q., Bolmatov D. et al. // PNAS. 2020.
 V. 117. № 9. P. 4749. https://doi.org/10.1073/pnas.1919264117
- 55. De Francesco A., Scaccia L., Lennox R.B. et al. // Phys. Rev. E. 2019. V. 99. P. 052504. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.052504
- 56. Grimaldo M., Lopez H., Beck C. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. P. 1709. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b00345
- 57. Foglia F., Hazael R., Meersman F. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 8716. https://doi.org/10.1038/s41598-019-44704-3

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

56

———— ОБЗОРЫ ———

УДК 53.082.79

НЕЙТРОННАЯ РЕФЛЕКТОМЕТРИЯ В РОССИИ: ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

© 2022 г. В. И. Боднарчук^{1,2,*}, А. П. Булкин³, Е. А. Кравцов^{4,5}, Н. К. Плешанов³, В. Г. Сыромятников^{3,6}, В. А. Ульянов³

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

² Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

³ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова

Национального исследовательского центра " Курчатовский институт", Гатчина, Россия

⁴ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁵ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

⁶ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: bodnarch@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 29.05.2020 г. После доработки 01.08.2020 г. Принята к публикации 09.09.2020 г.

В обзоре дано описание текущего состояния дел и перспектив развития в области нейтронной рефлектометрии на действующих и будущих нейтронных источниках Российской Федерации. В результате ввода в эксплуатацию новых инструментов на реакторах ИР-8 и ПИК число нейтронных рефлектометров в РФ должно удвоиться. В результате должен появиться набор инструментов, нацеленных на решение широкого круга задач в области физики, химии, биологии слоистых систем в интересах научного сообщества, а также для подготовки специалистов для дальнейшего развития и совершенствования данной методики.

DOI: 10.31857/S0023476122010040

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Особенности и тенденции развития метода нейтронной рефлектометрии

2. Опыт развития метода нейтронной рефлектометрии в России

3. Перспективы развития метода нейтронной рефлектометрии на российских нейтронных источниках

4. Оборудование рефлектометров Заключение

ВВЕДЕНИЕ

В научных исследованиях, проводимых в России с использованием выведенных пучков тепловых и холодных нейтронов, наступает важный этап развития, который определит эту область исследований на многие годы вперед и сформирует национальное сообщество пользователей нейтронными инструментами. Проводимая модернизация существующих нейтронных источников, ожидаемый ввод в эксплуатацию самого мощного источника в стране — высокопоточного реактора ПИК, а также планирование новых будущих источников различной мощности открывает новые перспективы для развития экспериментальной базы. Совершенствование существующих установок и проектирование новых должны в полной мере учитывать особенности источника, на котором они будут работать, дополняя возможности друг друга, и иных, комплементарных методов исследования.

Основной парк экспериментальных установок любого нейтронного центра составляют установки нейтронно-дифракционного анализа для исследований в области физики конденсированного состояния. Для получения структурной информации об объекте исследований на разных масштабах используются различные экспериментальные методы. Широкоугольная дифракция (углы рассеяния ~10°–180°) помогает изучать структуру и динамику вещества в масштабе межатомных расстояний, с помощью малоугловой дифракции (углы рассеяния ~0°–20°) получают структурную информацию об объектах размером от десятых долей нанометров до нескольких сотен нанометров. В данном обзоре будут рассмотрены состояние и перспективы развития метода нейтронной рефлектометрии (**HP**) на действующих и будущих нейтронных источниках России. Нейтронная рефлектометрия на сегодня зарекомендовала себя мощным методом исследования поверхностей, тонких пленок и многослойных структур [1–10]. Уникальные возможности HP оказываются весьма востребованными в связи с большим интересом к наномасштабным структурам и явлениям при решении фундаментальных и технологических задач, актуальных для физики, химии, биологии и в областях, лежащих на стыке этих наук.

1. ОСОБЕННОСТИ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МЕТОДА НЕЙТРОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

Нейтронная рефлектометрия является дифракционным методом исследования ядерной и магнитной плотности длины рассеяния (ПДР) с разрешением по глубине от десятых долей нанометра до сотен нанометров путем анализа зеркально отраженных и рассеянных низкоэнергетичных (тепловых или холодных) нейтронов с длиной волны порядка 0.1 нм и выше, падающих под малыми углами к плоскости границы (в действительности углы скольжения к поверхности могут составлять от нескольких угловых минут до десятков градусов). По своей сути метод НР относится к малоугловому рассеянию нейтронов (МУРН) с той разницей, что в классическом методе МУРН применяется аксиально симметричная относительно направления падающего пучка схема регистрации рассеянного излучения, а в методе НР рассеянное излучение регистрируется в одной из полусфер пространства, разделяемого надвое плоскостью изучаемого образца. Поэтому нейтронные рефлектометры выделяются в отдельную приборную группу.

Как и в общем случае, в исследованиях методом НР большое значение имеют особенности взаимодействия нейтронов с веществом, которые определяют уникальность метода, с одной стороны, и его комплементарность к светосильному методу рентгеновской рефлектометрии, с другой стороны. В отличие от рентгеновских лучей (и тем более электронов) нейтроны слабо поглощаются веществом. Кроме того, амплитуда рассеяния рентгеновских лучей пропорциональна атомному номеру элемента независимо от изотопного содержания, тогда как длина рассеяния нейтронов меняется немонотонно с атомным номером и может существенно отличаться для изотопов одного и того же элемента. Отсюда преимущества при исследовании слоев из элементов с близкими или, наоборот, с очень далекими номерами, а также возможность изотопного контрастирования и замещения. Нейтронная рефлектометрия часто

является единственной методикой, с помощью которой можно получать прямую и достаточно подробную информацию о состоянии границ жидкой фазы с твердым телом или другой жидкостью, а также слоистых структур на этих границах независимо от химического состава материалов.

Особенно это востребовано в рефлектометрических исследованиях биологических макромолекул на границах раздела. Рефлектометрия зеркального отражения позволяет изучать, в том числе в режиме in situ, осаждение на твердые и жидкие поверхности модельных липидных мембран из растворов, а также процессы, проходящие в мембранах и прилежащих к ним областях. Изучение модельных систем является существенным для понимания поведения клеточных биомембран. При этом эффективно используется вариация контраста посредством изотопного замещения водород-дейтерий как в жидких компонентах, так и в самих биологических макромолекулах. В результате по восстановленным из экспериментальных кривых отражения профилям ПДР определяют функции распределения различных химических групп по глубине перпендикулярно границе раздела и отслеживают их изменения при варьировании условий осаждения мембран. В качестве примера такого рода исследований можно привести работу [11], в которой изучались бислои на основе дипальмитоилфосфатидилхолина (ДПФХ) на рефлектометре D17 (ILL) с целью регулирования свойств модельных мембран. Особый интерес представляет адсорбция/проникновение компактных биологических макромолекул или наночастиц в биологические мембраны, включая адсорбцию вирусов [12], что также приводит к изменению профилей ПДР. Большой опыт при изучении свободных поверхностей в отношении адсорбции молекулярных мембран и биологических макромолекул (в частности белков) накоплен при применении рентгеновской рефлектометрии на синхротронных источниках, в том числе на "КИСИ-Курчатов" (станция "Ленгмюр") [13-15]. Применение нейтронной рефлектометрии для исследований свободных жидких поверхностей может быть реализовано только на рефлектометрах с горизонтальным размещением образца. В России первые эксперименты в этом направлении проводятся в настоящее время на рефлектометре ГРЭИНС (ОИЯИ).

Особое значение метод НР имеет при использовании пучков поляризованных нейтронов. К структурным характеристикам, определяемым пространственным распределением плотности ядер вещества (ядерная ПДР), добавляется возможность изучения распределения магнитной ПДР. В отличие от немагнитной НР, при которой профиль ПДР соответствует одной амплитуде отражения, в рефлектометрии с поляризованными нейтронами (**РПН**) амплитуда отражения представляет собой матрицу 2 × 2, компоненты которой определяют амплитуды отражения с переворотом или без переворота спина. Схема измерения, при которой возможны измерения всех четырех коэффициентов отражения, включает в себя поляризатор, два спин-флиппера и анализатор (напомним, что коэффициент отражения есть квадрат модуля соответствующей амплитуды). Это открывает возможности восстановления с помощью РПН структуры слоистых магнетиков и определения величины и ориентации векторов намагниченности в слоях [16, 17].

Взаимодействие нейтронов с поверхностью образца в рефлектометрическом эксперименте приводит к их рассеянию по трем основным каналам (рис. 1): зеркальное отражение (угол падения равен углу отражения), незеркальное рассеяние (в плоскости зеркального отражения) и малоугловое рассеяние нейтронов при скользящем падении вне плоскости зеркального отражения (**МУРН-СП**, или GISANS в английской аббревиатуре).

Рефлектометрия зеркального отражения, как было отмечено выше, используется для восстановления профиля ПДР в направлении нормали к границам раздела сред и несет в себе информацию о химическом (и изотопном) составе отражающих слоев. Структурные неоднородности масштабов 1–10⁴ нм вдоль границы раздела сред (вариация ПДР), лежащие в плоскости зеркального отражения, могут быть разрешены при использовании щелевой коллимации при измерениях интенсивностей рассеяния в зависимости от q_x (рис. 1). МУРН-СП представляет собой измерение интенсивностей в зависимости как от q_x , так и от q_y , поэтому такой режим измерений требует точечной коллимации (в двух перпендикулярных друг другу направлениях) падающего пучка. В режиме МУРН-СП можно измерить латеральные неоднородности (вариации ПДР) в плоскости, перпендикулярной плоскости зеркального отражения масштабов $1-10^2$ нм.

Пространственное разрешение метода нейтронной рефлектометрии определяется областью обратного пространства (пространство переданных импульсов q), в котором проведено измерение сечений рассеяния, и приборным разрешением Δq . В любом измерении важно найти правильный баланс между этим параметрами для получения требуемой информации за приемлемое время измерений. С одной стороны, особенности поведения функции рассеяния в обратном пространстве существенны для извлечения деталей структуры. На рис. 2 показано, как разрешение влияет на коэффициенты отражения от слоев с толщинами 20, 50 и 100 нм. С другой стороны, улучшение разрешения ухудшает статистику,



Рис. 1. Возможные каналы рассеяния нейтронов в скользящей геометрии, используемой в методе нейтронной рефлектометрии: зеркальное отражение (измерение интенсивности в зависимости от проекции переданного импульса q_z), незеркальное рассеяние, лежащее в плоскости зеркального отражения (плоскость *xz*, измерение интенсивности в зависимости от проекции переданного импульса q_x); малоугловое рассеяние МУРН-СП (измерение интенсивности в зависимости и ларовсия q_x).

ограничивая доступную для измерений область обратного пространства, и увеличивает время измерений.

В [18] показано, что падающий поток в щелевой геометрии при оптимальной настройке измерений пропорционален $(\Delta q)^3$. Под оптимальной настройкой понимается учет размеров образца, функции разрешения установки и угла отражения, при котором проводится измерение. Это объясняет разделение рефлектометров на два класса: одни оптимизированы для высоких потоков и низкого разрешения, другие – для высокого разрешения с соответствующим уменьшением потоков. Отметим, что в двух измерениях с разрешением 2 и 12% потоки будут различаться в $6^3 =$ = 216 раз. Отметим, что в случае, представленном на рис. 2, разрешение 12% не подходит для измерения толстых слоев, но вполне достаточно для тонких. В качестве примера такого разделения можно привести два рефлектометра из европейских нейтронных центров: MARIA (реактор FRMII, Германия) [20] и GINA (BNC, Венгрия) [21]. Рефлектометр MARIA, расположенный на



Рис. 2. Расчетные коэффициенты отражения *R* на угле скольжения $\theta = 1^{\circ}$ в зависимости от *q* при разрешении $\Delta q/q = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12\%$ для слоев с нейтронным потенциалом 100 нэВ и толщинами 20, 50 и 100 нм (шероховатость границ 1 нм) на кремниевых подложках [19].

высокопоточном источнике FRMII (20 MBT), ориентирован на исследования тонких магнитных пленок толщиной до 30 нм. Динамический диапазон этого инструмента составляет 0.02-32 нм⁻¹, разрешение $\Delta q/q \sim 15\%$. Возможность выполнять измерения при этих параметрах обеспечивается значительной плотностью потока Ф. поляризованного пучка на образце в диапазоне длин волн 0.45-1 нм ($\Phi = 5 \times 10^7$ н·см⁻²·с⁻¹ при коллимации пучка $\Delta \theta = 3 \times 10^{-3}$ рад). Что касается рефлектометра GINA, то при значительно меньшем линамическом лиапазоне 0.05-2.5 нм⁻¹ разрешение установки довольно высокое $\Delta q/q \sim 3\%$. При низкой плотности потока на образце Ф ~ $\sim 2.5 \times 10^3$ н см⁻² с⁻¹ при коллимации пучка 1 × $\times 10^{-3}$ рад на рефлектометре недоступны измерения в таком же широком диапазоне Δq и недостижимы значения коэффициентов отражения до 10^{-8} , как на MARIA. Тем не менее рефлектометр GINA успешно работает именно как рефлектометр с высоким разрешением. Хорошее оснащение и оптимальная конфигурация установки позволяют использовать доступный поток нейтронов максимально эффективно. Полный поляризационный анализ, фокусирующая оптика предоставляют оптимальные возможности для быстрой и точной характеризации многослойной магнитной структуры в широком диапазоне температур и магнитных полей. Исходя из этого. можно утверждать, что эти два прибора дополняют друг друга в получении информации об изучаемых объектах и занимают разные ниши в потребностях пользователей, занимающихся изучением магнетизма в тонких слоях.

Обозначим другие важные факторы, определяющие функциональные возможности рефлектометра на разных типах источников. Существуют два типа источников нейтронов: импульсные и постоянные. На импульсных источниках излучение происходит в течение определенных периодически повторяющихся временных интервалов, между которыми поток падает до фоновых значений. Такая временная структура пучка нейтронов характерна для испарительных (spallation) источников и реакторов периодического действия. В первом случае ускоренный пучок протонов выводится на мишень, в результате чего формируется импульс высокоэнергетических нейтронов, которые после замедления в среде замедлителя выводятся в экспериментальные каналы. В случае периодических реакторов реактивность источника модулируется механическим путем. В России в настоящее время существуют два импульсных источника нейтронов для проведения исследований в области физики конденсированных сред – ИН-06 [22] на основе протонного ускорителя в ИЯИ РАН (г. Троицк) и единственный в мире реактор периодического действия ИБР-2 в ОИЯИ (г. Дубна) [23]. Постоянные источники нейтронов представляют собой реакторы, в которых поддерживается цепная реакция на определенном уровне и излучение нейтронов происходит непрерывно во времени. На импульсных источниках используется техника измерений по времени пролета, на постоянных источниках с помощью монохроматоров можно выделить узкую спектральную линию и настроить экспериментальную установку на работу с ней или использовать времяпролетную технику, установив прерыватель пучка, который сформирует нейтронные импульсы. На постоянном источнике оба метода дают примерно одинаковую интенсивность и, следовательно, одинаковое время измерений. Например, времяпролетная техника более удобна для in situ-измерений в режиме реального времени, поэтому на стационарных источниках к ней часто прибегают на различных установках, в том числе на рефлектометрах. Однако необходимо отметить, что рефлектометр на импульсном источнике более эффективен, чем на стационарном, поскольку используется весь падающий поток, в то время как на стационарном реакторе только его часть. Например, рефлектометр на будущем источнике ESS будет превосходить по интенсивности установку на действующем стационарном реакторе в ILL более чем в 30 раз, хотя средняя мощность источников одинаковая. В настоящее время в мире функционирует около 30 нейтронных рефлектометров, из которых две трети — времяпролетные установки.

Определенные каналы рассеяния в рефлектометрическом эксперименте несут разную информацию о структуре. Как правило, сечение незеркального рассеяния, содержащее информацию о латеральных неоднородностях в плоскости зеркального рассеяния, сушественно меньше сечений зеркального рассеяния, а рассеяние МУРН-СП значительно меньше незеркального [3, 24]. Учитывая, что метод МУРН-СП подразумевает точечную коллимацию, очевидно, что его реализация имеет смысл только на источниках с очень высоким потоком. На источниках со средним или слабым потоком нет смысла для реализации сложных и затратных методик, а достаточно иметь прибор с более простой схемой измерений. В последние годы в некоторых европейских центрах (LLB, GKSS, HZB, FZJ) были выведены из эксплуатации реакторы, которые относились к среднепоточным источникам нейтронов. На каждом из них вполне успешно функционировали рефлектометры, которые имели высокую научную эффективность в самых разных приложениях. Например, в [9, 10, 26, 27] исследовался эффект усиления квазибрэгговского диффузного рассеяния поляризованных нейтронов в магнитных многослойных наноструктурах Co/Ti и Fe/Al на рефлектометрах TOREMA II (GKSS) и EROS (LLB). В работе [25], основанной на результатах, полученных на рефлектометре HADAS в исследовательском центре Юлиха (Германия), проведено исследование магнитных корреляций вдоль границ раздела в многослойной структуре, состоящей из 100 бислоев Fe₅₀Co₄₈V₂/TiN. Большой вклад в изучение биологических слоистых структур был сделан на рефлектометрах V6 и V18 BioRef в Берлинском центре HZB (Германия) [28]. Узнать более подробно о действующих и уже закрытых рефлектометрах, а также о некоторых исследованиях, которые на них проводились, можно на специализированном сайте [29].

Важно отметить, что рефлектометры на источниках со средним и малым потоками идеально подходят для апробации новых методик и реализации программ обучения. Поэтому также представляет интерес проектирование рефлектометров на компактных источниках нейтронов на основе ускорителей.

В России на сегодня работают и планируются источники нейтронов, как с высоким, так и со

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

средним потоком нейтронов. Это даст возможность оптимального распределения приборной базы нейтронной рефлектометрии по функциональным возможностям с обеспечением доступа к измерениям широкого круга пользователям.

2. ОПЫТ РАЗВИТИЯ МЕТОДА НЕЙТРОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ В РОССИИ

Методы НР использовались для практических целей задолго до того, как они стали применяться для исследований в области конденсированного состояния вещества. В 1951 г. Юз и Берджи предложили способ получения поляризованных пучков отражением нейтронов со спинами одного из противоположных направлений от намагниченных зеркал [30].

Нейтронная рефлектометрия как метод исследования конденсированных сред сформировался в 80-х годах прошлого века для изучения поверхностного магнетизма (например, [31, 32]). С тех пор нейтронные рефлектометры стали появляться во всех крупных нейтронных центрах. Первый рефлектометр в СССР появился даже раньше этого времени. В 1977-1979 гг. в ПИЯФ был разработан первый в мире нейтронный рефлектометр с поляризованными нейтронами, работающий по методу времени пролета [33, 34]. Расположенная на канале № 13 (тепловая колонна) реактора BBP-M, эта установка неоднократно модернизировалась под вновь возникавшие задачи и успешно функционировала до остановки реактора в 2015 г. На этом рефлектометре был выполнен ряд работ по поляризационной нейтронной рефлектометрии [35, 36]. В [35] была исследована доменная структура тонких магнитных пленок Fe₃₆Co₆₄ и Co при их перемагничивании. В [36] исследованы особенности процесса намагничивания бислойной наноструктуры СоСи/Со, состоящей из обменно-связанных гранулированного ферромагнетика СоСи и ферромагнетика Со. Однако основными задачами этого рефлектометра (с 2005 г. получил название НР-4М [37]) были исследование и тестирование нейтрондля нейтронно-оптических ных покрытий устройств, разрабатываемых и производимых в ПИЯФ.

В установке была реализована возможность работы в четырех режимах: с неполяризованным/поляризованным пучком, по времени пролета и с постоянной длиной волны. Выбор режима работы HP-4M определялся требованиями конкретного эксперимента. Основными были времяпролетные режимы; использовались нейтроны с длинами волн от 0.09 до 0.5 нм при разрешении по длине волны 0.006 нм; в режиме с постоянной длиной волны — нейтроны с длиной волны и относительным разрешени-



Рис. 3. Восстановленная трехмерная картина распределения интенсивности, включающая в себя зеркальное отражение, незеркальное рассеяние и МУРН-СП от многослойной полимерной структуры PBMA-PS, выполненное на рефлектометре PEMУP [3].

ем по длине волны около 7%. Доступный диапазон по переданному импульсу: от 0.03 до 3 нм⁻¹. На рефлектометре HP-4M также была отлажена схема нейтронной рефлектометрии с векторным анализом поляризации для монохроматического пучка [38].

В настоящее время в России действуют три рефлектометра, установленные на импульсном реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ: времяпролетные рефлектометры РЕМУР, ГРЭИНС и РЕФЛЕКС, каждый из которых ориентирован на определенный круг задач. Установки включены в систему пользователей реактора ИБР-2 и на них активно проводятся эксперименты по широкому спектру направлений исследователями со всего мира. Реактор ИБР-2 – реактор периодического действия. Нейтронные импульсы следуют с частотой 5 Гц. В настоящее время средняя по времени тепловая мощность источника составляет 1.5 МВт, при этом очень высокая импульсная мощность около 1400 МВт обеспечивает плотность потока тепловых нейтронов на поверхности замедлителя порядка 10¹⁵ н см⁻² с⁻¹.

Рефлектометр поляризованных нейтронов с вертикальной плоскостью образца РЕМУР [39] введен в эксплуатацию в 2004 г. Установка была создана как результат масштабной модернизации рефлектометра СПН-1 [40], запущенного одновременно с началом работы импульсного реактора ИБР-2 в 1984 г. Установка СПН-1 создавалась в тесной кооперации с Лабораторией нейтронных исследований ПИЯФ (г. Гатчина), где техника работы с поляризованными нейтронами и технологии создания нейтронно-оптических систем были развиты до уровня мирового класса. На новом рефлектометре был выполнен ряд комплексных исследований, таких как изучение магнитного профиля ПДР керамических и металлических сверхпроводящих пленок во внешнем магнитном поле в широком диапазоне температур [41–44], изучение слоистых наноструктур в режиме стоячих волн [9] и другие.

С точки зрения реализации метода рефлектометрии поляризованных нейтронов РЕМУР является на сегодня самым оснащенным рефлектометром в РФ. Установка расположена на источнике холодных нейтронов (ИХН) реактора ИБР-2, который обеспечивает ее нейтронами в широком спектральном интервале 0.09-1.5 нм. Полный поляризационный анализ, широкоугольный веерный анализатор поляризации для работы с диффузно рассеянными нейтронами, возможность работы в широком диапазоне магнитных полей и температур делают эту установку уникальной в России [9]. На рефлектометре РЕМУР реализована схема полного рефлектометрического эксперимента [3], при котором измеряются все возможные каналы рассеяния: зеркальный, незеркальный и МУРН-СП (рис. 3).

Недавно рефлектометр РЕМУР приобрел новое качество, которое заключается в возможности определения пространственного распределения изотопов отдельных элементов в наноструктурах. Методика основана на регистрации вторичного гамма-излучения, которое может возникнуть при поглощении нейтрона определенным изотопом. Настраивая детектирующую аппаратуру на регистрацию гамма-излучения с определенной энергией, можно идентифицировать конкретный изотоп. А зная при этом распределение волновой функции нейтрона в изучаемой структуре, можно получить информацию о конкретном положении изотопа. Метод получил название изотопноидентифицирующей нейтронной рефлектометрии [45].

Нейтронный рефлектометр с горизонтальной плоскостью образца ГРЭИНС [46] на реакторе ИБР-2 введен в эксплуатацию в 2013 г. Установка расположена на ИХН и предназначена для исследований границ раздела, содержащих жидкие фазы. Образец для измерений устанавливается в положении, при котором плоскость падающего и рассеянного излучений ориентирована вертикально. Система формирования пучка может направлять падающий пучок (в настоящее время — неполяризованные нейтроны) как сверху вниз на исследуемую границу раздела, так и снизу вверх.

Текущая научная программа рефлектометра преимущественно концентрируется на исследованиях границ раздела, содержащих сложные коллоидные растворы, такие как суспензии магнитных частиц (магнитные жидкости), полимерные расплавы, а также смешанные системы с биологическими макромолекулами. Также активно развиваются возможности изучения элек-



Рис. 4. Рефлектометрическое исследование возникновения переходного слоя твердого электролита SEI на электродной пленке, регулирующего диффузию лития, для литий-ионных аккумуляторов с металлическим анодом. Схема эксперимента представлена на вставке справа сверху [48].

трохимических границ раздела с жидкими электролитами [47, 48]. В качестве примера на рис. 4 представлена схема рефлектометрического эксперимента по контролю поверхности анода в процессе работы модели элемента питания. Пучок нейтронов проходит сквозь кремниевую пластину, отражается от анодного слоя, нанесенного на кремниевую пластину, на котором формируется слой SEI. Пространство между анодным слоем и катодной пластиной заполняет жидкий электролит (0.1 М перхлората лития LiClO₄ в пропиленкарбонате). Формирующийся слой SEI в процессе работы аккумулятора меняет профиль ПДР структуры (вставка внизу справа) кремниевая пластина-металлический анодный слой, что отражается на изменении коэффициента отражения от системы (вставка слева). Верхний график соответствует дейтерированному пропиленкарбонату, нижний – протонированному пропиленкарбонату. Эксперимент проводился in situ на специально сконструированной электрохимической ячейке.

Рефлектометр поляризованных нейтронов с вертикальной плоскостью образца РЕФЛЕКС предназначен преимущественно для методических разработок, связанных с использованием поляризованных нейтронов. На нем изучаются и отрабатываются перспективные подходы для

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

дальнейшего применения в методах магнитной рефлектометрии. Данной цели рефлектометр служит с 2002 г. после масштабной модернизации его предшественника, рефлектометра РЕФЛЕКС-П [49], который был создан в 1992 г. Он расположен на тангенциальном канале реактора ИБР-2, т.е. пучок формируется потоком нейтронов с торцевой части замедлителя. Кроме этого, в районе шиберного отверстия располагаются технологические системы реактора и комплекса холодных замедлителей. Эти обстоятельства ограничивают возможности для оптимального размещения систем формирования пучка - нейтроноводов, прерывателей, коллиматоров. В результате установка несколько проигрывает двум другим рефлектометрам на реакторе ИБР-2 в величине плотности потока на образце. Из-за этого функциональность установки как рефлектометра с поляризованными нейтронами ограничена из-за отсутствия возможности низкотемпературных измерений. Однако рефлектометр РЕФЛЕКС занимает важную нишу методического инструмента. Все элементы рефлектометра установлены таким образом, что могут быть оперативно использованы для быстрого монтажа требуемой конфигурации той или иной измерительной методики. Данная особенность вместе с возможностью варьировать в больших диапазонах коллимацию пучка и расстояния между узлами делает рефлектометр РЕФЛЕКС крайне эффективной установкой для методических исследований.

В ИЯИ РАН на импульсном источнике медленных нейтронов ИН-06 на основе линейного ускорителя протонов действует рефлектометр с горизонтальным размещением образца ГОРИЗОНТ [50]. На установке реализована вертикальная плоскость рассеяния, т.е. на нем возможны исследования границ раздела с жидкостями. Рефлектометр был запущен в эксплуатацию в 2010 г. в сотрудничестве с НИЦ КИ ПИЯФ. По времени запуска в эксплуатацию это первый в России рефлектометр с вертикальной плоскостью рассеяния. Работа установки в настоящее время осуществляется в ограниченном режиме из-за особенностей работы источника нейтронов.

3. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДА НЕЙТРОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ НА РОССИЙСКИХ НЕЙТРОННЫХ ИСТОЧНИКАХ

Расширение парка нейтронных рефлектометров в России должно произойти в результате ввода в эксплуатацию двух новых источников — реакторов ИР-8 (Москва) и ПИК (Гатчина) в НИЦ КИ.

Стоит отметить, что комбинация расположенных рядом, на одной площадке НИЦ КИ, Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения "КИСИ-Курчатов" и реактора ИР-8 с новым парком установок нейтронного рассеяния превратит это место в уникальный в РФ центр, где сосредоточены разные комплиментарные методы исследований конденсированных сред. Реактор ИР-8 относится к источникам со средним потоком нейтронов — средний поток нейтронов в горизонтальных каналах реактора составляет ~ 10^{10} н см⁻² с⁻¹.

Развитие метода НР на реакторе ИР-8 началось в 2011 г., когда была успешно проведена апробация рефлектометрической опции на тепловых нейтронах на дифрактометре МОНД [51]. В ближайшей перспективе ожидается ввод в эксплуатацию ИХН, что является важным событием с точки зрения развития НР на этом источнике. К запуску ИХН уже готова инфраструктура нейтроноводного зала с тремя нейтроноводами. Некоторые установки из тех, что должны быть установлены в нейтроноводном зале, уже изготовлены и доставлены на будущее место монтажа. Одной из таких установок является рефлектометр с поляризованными нейтронами РПН. Установка будет размещена на нейтроноводе № 3. Рефлектометр имеет стандартную для реакторов с непрерывным нейтронным потоком схему с использованием монохроматического пучка нейтронов (рис. 5). Блок монохроматора располагается в

разрыве нейтроновода. Он представляет собой набор из пяти пластинок пиролитического графита PG (002) (d = 3.355 Å) с мозаичностью 40 угловых минут, который формирует пучок с длиной волны 0.52 нм и степенью монохроматизации 1%. Каждую пластинку РС можно юстировать вращением вокруг вертикальной и горизонтальной осей для фокусировки нейтронного пучка на образец. Многоканальный зеркальный блок формирователя пучка позволяет быстро переключаться с неполяризованного пучка на поляризованный [52]. При измерениях на установке могут использоваться электромагнит на 0.2 Тл [53], узел для трехмерного анализа поляризации [38], многоканальный веерный анализатор с масками на входе для анализа поляризации при незеркальном рассеянии [54]. В компоновке рефлектометра пока отсутствует криостат, этот узел может быть установлен в дальнейшем.

Таким образом, на реакторе ИР-8 впервые заработает современный многофункциональный рефлектометр с поляризованными нейтронами, который существенно расширит спектр решаемых задач на этом источнике.

После запуска реактора ПИК в эксплуатацию должен быть введен целый парк разнообразных нейтронных рефлектометров. Некоторые из них находятся сейчас на стадии проектирования, некоторые приводятся в готовность для эксплуатации. В частности, планируется модернизировать переданный из GKSS (Геестхахт, Германия) в ПИЯФ НИЦ КИ после закрытия реактора FRG-1 рефлектометр высокого разрешения NERO [55] с вертикальным положением образца.

Основными исследовательскими задачами, которые планируется решать с помощью данного прибора, являются: изучение структуры (в том числе магнитной) тонких пленок и многослойных систем, исследование границ раздела и распределения неоднородностей внутри пленок вдоль их поверхности, например, распределения наночастиц в пленках.

Основные параметры рефлектометра NERO:

— разрешение в режиме высокого разрешения $\Delta\lambda/\lambda \sim 0.01;$ в режиме среднего разрешения $\Delta\lambda/\lambda \sim 0.04;$

возможность работы с неполяризованным и поляризованным пучками;

 диапазон углов регистрации рассеянных нейтронов: -20°-100°;

– поляризация нейтронного пучка: >98%;

 – анализ поляризации с помощью многоканального веерного анализатора;

 разрешение позиционно-чувствительного детектора не хуже 2 мм по горизонтальной и 5 мм по вертикальной координате.



Рис. 5. Схема рефлектометра РПН. Основные узлы РПН: *1* – узел фокусирующего нейтронного кристалла-монохроматора; *2* – комбинированная (гамма-нейтрон) защита монохроматора и формирователя пучка; *3* – заслонка нейтронного пучка; *4* – монитор падающего нейтронного пучка; *5*, *7*, *10* – управляемые диафрагмы; *6* – узел формирователя нейтронного пучка; *8* – вакуумный тракт с ведущим магнитным полем и оптическим концентратором; *9*, *12* – радиочастотный спин-флиппер; *11* – узел образца с электромагнитом; *13* – базисная платформа детекторного плеча, платформа; *14* – вакуумный тракт с ведущим магнитным полем; *15* – многоканальный веерный анализатор с магнитной системой; *16* – двухкоординатный позиционно-чувствительный детектор; *17* – одиночный ³Не-детектор; *18* – фоновая защита детекторного плеча; *19* – вакуумная система; *20* – ловушка нейтронного пучка.

Новыми инструментами для проведения научных исследований на реакторе ПИК станут рефлектометры SONATA и HARMONY, схемы которых уже определены. Новые инструменты опираются на мировой и отечественный опыт, накопленный в области HP.

Высокопоточный нейтронный рефлектометр SONATA предназначен для исследования тонких и атомарно тонких пленок, слоистых и латерально упорядоченных структур, магнетизма в таких структурах и процессов на границах с быстрой кинетикой, в том числе на границе между твердой и жидкой фазами. Рефлектометр будет оптимизирован для исследования вертикальных образцов с малой площадью поверхности (~1 см²) с помощью измерения зеркального отражения с разрешением 8-15% с одновременным измерением незеркального рассеяния нейтронов и с возможностью реализации метода МУРН-СП. Наряду с классической схемой рефлектометрии поляризованных нейтронов будет осуществлена схема с векторным анализом поляризации. Таким образом, можно получать более детальную и надежную информацию о магнитном состоянии нанослоев, а также развивать элементы инновационной нейтронной спиновой (спин-манипуляционной) оптики [56].

Рефлектометр является конечной станцией на правом ответвлении нейтроновода H3-1, который направлен на ИХН. Основными режимами работы рефлектометра являются времяпролетные измерения с неполяризованным или поляризованным пучками. Также возможны измерения в режимах с монохроматическим, неполяризованным и поляризованным пучками, с одномерным и векторным анализом поляризации рассеянного пучка [38].

Схема рефлектометра представлена на рис. 6. В концепции нейтронного рефлектометра SONATA заложены широкие экспериментальные возможности:

 варьирование в широком диапазоне разрешения по длине волны в режиме времяпролетных измерений с отсечением нежелательных медленных нейтронов чоппером с ограниченной полосой пропускания [57];

 варьирование в широком диапазоне рабочей длины волны и разрешения в режиме измерений с постоянной длиной волны;

 – анализ поляризации в широком диапазоне углов с помощью веерного анализатора;

 измерения с векторным анализом поляризации отраженного пучка;

 быстрое переключение между режимами измерений: геометрия щелевая/точечная; тех-



Рис. 6. Схема рефлектометра SONATA для реактора ПИК. После выходного окна транспортного нейтроновода (НВ) располагаются три коллимационные щели, элементы трехдискового чоппера оригинальной конструкции [57], трансмиссионный фильтр, пучковый комбинатор, два флиппера, монитор, узел образца, веерный анализатор и двухкоординатный ПЧД.

ника времяпролетная/с постоянной длиной волны; режим с неполяризованным/поляризованным пучком.

Для работы с поляризованным пучком предусмотрены суперзеркальный и монохроматический поляризаторы, два флиппера и веерный анализатор. Для увеличения светосилы падающий на образец пучок формируется фокусирующим нейтроноводом. Основные физические параметры рефлектометра SONATA:

— измерения по времени пролета: рабочий спектр от 0.2 до 2.5 нм; варьируемый диапазон λ и разрешение $\Delta\lambda/\lambda$;

– измерения с постоянной длиной волны: рабочие длины волн от 0.2 до 2.5 нм; разрешение $\Delta\lambda/\lambda \sim 3-10\%$;

диапазон переданных импульсов: 0.01–
 10 нм⁻¹ (зеркальное рассеяние), 0.01–0.5 нм⁻¹ (незеркальное рассеяние);

– поляризация пучка >98%.

Нейтронный рефлектометр HARMONY предназначен как для исследования в области физики мягкой материи (в том числе жидкостей, жидких кристаллов, мембран, полимеров, сложных растворов и т.д.), так и для исследования магнитных и немагнитных твердотельных наноструктур. Нейтронный рефлектометр HARMONY – времяпролетный прибор с вертикальной плоскостью рассеяния. Для данного рефлектометра основными направлениями исследования являются: границы разделов воздух/жидкость, жидкость/твердое тело и твердое тело/воздух, динамические системы, диффузное (незеркальное) рассеяние, магнитные тонкие пленки. Для решения поставленных задач предусмотрены режимы работы установки со спектральными интервалами разной ширины, включая узкие линии со степенью монохроматизации $\Delta\lambda/\lambda \sim 0.01-0.03$, как с поляризованными, так и с неполяризованными нейтронами с регистрацией зеркального и диффузно рассеянных пучков.

Проведение исследований измерений на рефлектометре возможно как при отражении от поверхности образца сверху, так и при отражении от поверхности образца снизу.

Характерные разрешаемые размеры по глубине образца составляют 1–100 нм.

Основные параметры рефлектометра НАRMONY:

– рабочий диапазон длин волн 0.2–2 нм;

— диапазон по перпендикулярной компоненте переданного импульса к поверхности образца $Q_z \sim 0.05 - 5 \text{ нм}^{-1};$

 – поляризация нейтронного пучка в поляризационной моде до *P* ~ 96%;

- сечение пучка нейтронов на позиции образца: 0.1 × 10 мм²-4.0 × 100 мм².

Схема нейтронного рефлектометра HARMONY показана на рис. 7.

В схеме рефлектометра будут использованы инновационные элементы, разработанные в ПИЯФ: прерыватель пучка [58], компактный трансмиссионный суперзеркальный нейтронный поляризатор на кремниевых подложках [59], широкоапертурный веерный анализатор поляризации рассеянного на образце пучка с масками на входе [54].

Многие годы ПИЯФ является одним из основных центров производства нейтронно-оптических покрытий. Неотъемлемой частью этой технологии является проведение контрольных измерений производимой продукции и опытных образцов. Как упоминалось выше, ранее этой цели служил рефлектометр HP-4M, многие годы проработавший на реакторе ВВР-М. На новом источнике преемником этого рефлектометра должен стать новый инструмент Тестовый нейтронный рефлектометр (ТНР), основное назначение которого будет заключаться в тестировании нейтронных поляризующих и неполяризующих зеркал для создания нейтроноводов и других нейтронно-оптических устройств как для реактора ПИК, так и для других нейтронных центров в РФ и за рубежом. Прибор создается на основе упоминавшегося рефлектометра НР-4М (разд. 2) и так же, как предшественник, предполагает возможность работы в режимах измерений с "белым",

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

НЕЙТРОННАЯ РЕФЛЕКТОМЕТРИЯ В РОССИИ



Рис. 7. Схема нейтронного рефлектометра HARMONY для двух режимов измерения образца: отражение от поверхности образца сверху и отражение от поверхности образца снизу. *А*, *B*, *B'*, *C*, *C'*, *D*, *D'* – отклоняющие суперзеркала; *1* – заслонка пучка, *2* – монитор, *3* – диафрагма, *4* – прерыватель нейтронного пучка, *5* – компактный трансмиссионный суперзеркальный нейтронный поляризатор, *6* – спин-флиппер, *7* – фокусирующий нейтроновод, *8* – суперзеркальный отклонитель пучка, *9* – ловушка прямого пучка, *10* – узел образца, *11* – широкоапертурный веерный анализатор поляризации, рассеянного на образце пучка, *12* – позиционно-чувствительный двухкоординатный детектор.

неполяризованным/поляризованным пучками и с монохроматическим, неполяризованным/поляризованным пучками. Выбор режима измерений определяется решаемой физической задачей. Основные параметры рефлектометра THP:

 спектральный диапазон (в режиме измерений по времени пролета): от 0.09 до 0.5 нм;

– разрешение по длине волны в режиме измерений по времени пролета: Δλ – 0.006 нм;

 – относительное разрешение по длине волны в режиме измерений с постоянной длиной волны ~6%;

– поляризация нейтронного пучка >99%;

– доступный диапазон переданных импульсов
 0.03–3 нм⁻¹.

Таким образом, при реализации всех планов парк рефлектометров на нейтронных источниках в РФ пополнится на четыре инструмента, которые перекроют весь диапазон потребностей потенциальных пользователей по разрешению, интенсивности и технике измерений. Импульсные и стационарные источники будут взаимодополнять друг друга в получении более надежной и разносторонней информации об изучаемом объекте.

4. ОБОРУДОВАНИЕ РЕФЛЕКТОМЕТРОВ

Существенной частью исследований в области конденсированного состояния является создание определенных условий на изучаемом объекте или воздействии на него определенным способом для выявления тех или иных характеристик. Например, магнитные свойства могут проявляться только в определенном интервале температур, газовые свойства окружающей среды могут влиять на структурные особенности полимеров, некоторые материалы подвергаются сильному окислению на воздухе и их изучение предпочтительно проводить в вакууме и т.д. Добиться требуемых условий экспериментов помогает специальное оборудование, которое адаптируют под определенную исследовательскую установку или проектируют установку с учетом размещения специализированного оборудования.

Если говорить о методе НР, то наличие того или иного дополнительного оборудования определяет широту возможностей установки и таким образом способствует ее максимально эффективной эксплуатации. Определенный набор устройств, размещаемых на большинстве рефлектометров во всем мире, превратился в стандартные атрибуты, которые должны обязательно иметься на установке по умолчанию. Прежде всего это устройства, обеспечивающие поляризацию пучка нейтронов и управление ею, а также магнитная система, обеспечивающая магнитное поле на образце требуемой величины и направления. Реализация этих устройств может отличаться от установки к установке, но их наличие в настоящее время стало обязательным. Это легко объясняется значительными возможностями метода РПН для изучения магнетизма наноструктурированных систем, что является одной из областей, где нейтронные методы исследования имеют возможности, недоступные методам, основанным на рассеянии синхротронного излучения.

Необходимо отметить, что подавляющее количество экспериментов по исследованию магнетизма наноструктур методами НР требует низкотемпературных измерений в магнитных полях. Такая возможность на сегодня реализована в России только на рефлектометре РЕМУР, где есть Orange (ILL) криостат, совмещенный с криомагнитом. Этот криостат в значительной мере устарел (эксплуатация в течение 20 лет), требует большого расхода гелия, поэтому представляется необходимым переход на криостаты замкнутого цикла, удобные и экономичные в эксплуатации. Установка подобного оборудования предусматривается на всех действующих и будущих рефлектометрах, на которых планируется изучение магнетизма.

Изучение некоторых особенностей магнитного поведения в наноструктурированных объектах требует создания нестандартной поляризации нейтронов. Наиболее перспективными материалами для следующего поколения устройств наноспинтроники считаются наноструктуры, в которых наблюдаются топологически стабильные спиновые конфигурации, например скирмионы [60-62]. Для того чтобы детектировать такие структуры методами нейтронной рефлектометрии, необходимо реализовать возможность нестандартной поляризации нейтронов, аналогичной циркулярной поляризации рентгеновского излучения, т.е. поляризация нейтронного пучка должна прецессировать в зависимости от времени. Теоретическая основа рефлектометрии с ларморовской прецессией спина нейтрона хорошо разработана [63], но пока не реализована как постоянно действующая опция ни на одном рефлектометре.

Отметим, что методы исследования с использованием ларморовской прецессии спина нейтрона активно развиваются в Российских центрах. В [64, 65] опробован и реализован метод нейтронного спинового эха для малоуглового рассеяния, в котором в качестве прецессионного плеча используется пара резонансных адиабатических спин-флипперов. Другая подобная методика, в которой прецессионное плечо представляет собой пару прямоугольных катушек, в которых магнитное поле нарастает по линейному закону во времени. в настоящее время активно разрабатывается на установке РЕФЛЕКС [66]. Особенностью этих методов является то, что они могут применяться в скользящей геометрии рассеяния и работать по методу времени пролета в широком спектральном интервале, позволяя достигать высоких значений углового разрешения при умеренной интенсивности падающего пучка.

Одной из важных характеристик модулированных магнитных структур является киральность, характеризующая направление поворота магнитных моментов при переходе от одного монослоя к другому. Киральность является новым параметром порядка, позволяющим контролируемым образом изменять свойства наноструктур. При классической схеме реализации поляризационного анализа в нейтронной рефлектометрии, когда нейтроны поляризованы вдоль направления ведущего магнитного поля в плоскости образца, определить киральность невозможно, однако это возможно в случае, когда поляризация нейтронного пучка ориентирована вдоль нормали к поверхности образца. Такая возможность реализована на многих зарубежных рефлектометрах и чрезвычайно желательно иметь такую возможность на отечественных.

Одно из важных современных направлений в области создания новых материалов – модификация свойств наноструктур путем насыщения их водородом или оксидации. Нейтронная рефлектометрия – один из наиболее мощных методов для исследования этих процессов [67–73]. Для эффективного использования необходимо создание специализированных камер для исследования процессов окисления и гидрогенизации наноструктур *in situ*, в том числе при повышенных температурах. Подобная техника вполне может быть развита на российских рефлектометрах, особенно учитывая богатый опыт в *in situ*-рефлектометрии, накопленный на установке ГРЭИНС, о чем шла речь в предыдущей главе.

В современной наноспинтронике ведущим направлением является управление магнитным состоянием наноструктур без использования магнитных полей, в частности пропусканием в них электрических токов. Кроме того, наиболее часто для записи и считывания информации в магнитных наноструктурах используется измерение электросопротивления, которое зависит от магнитной микроструктуры образца. Определение влияния магнитной микроструктуры на электросопротивление – важная задача при прикладных и фундаментальных исследованиях магнитных наноструктур. Такие возможности также должны быть реализованы на отечественных рефлектометрах. Было бы важным иметь возможность одновременного проведения нейтронных и электрических измерений, что позволило бы напрямую связать информацию о микроскопической магнитной структуре образцов и об их электрических свойствах.

Нельзя не упомянуть такое перспективное направление, пока не развитое на отечественных установках, как исследование поверхностной дифракции на атомных плоскостях в геометрии скользящего падения. Такие измерения не только дают возможность исследовать поверхностные слои с регулируемой глубиной проникновения нейтронного пучка, но и позволяют получать информацию о магнитных моментах, ориентированных перпендикулярно поверхности, так как вектор рассеяния лежит в плоскости образца [74, 75]. Это комплементарная к нейтронной рефлектометрии методика, которая может значительно повысить эффективность любой установки. Возможность измерения поверхностной дифракции реализована на ряде зарубежных рефлектометров [76]. В России такие возможности пока отсутствуют. При проектировании новых рефлектометров на реакторе ПИК было бы желательно реализовать такую методику на одном из рефлектометров.

В отличие от рентгеновской рефлектометрии, в которой активно используется резонансное (аномальное) рассеяние рентгеновского излучения вблизи краев поглощения, содержащихся в наноструктуре элементов, в нейтронной рефлектометрии традиционно не используются резонансные эффекты. Это связано с тем, что для большинства изотопов длины рассеяния медленных нейтронов практически не зависят от их энергии. Тем не менее есть изотопы, для которых такие зависимости существенны в данной области энергий, например ¹¹³Cd, ¹⁵⁵Gd, ¹⁵⁷Gd, ¹⁴⁹Sm и другие. Использование резонансного рассеяния медленных нейтронов на ядрах таких изотопов позволит значительно расширить возможности нейтронной рефлектометрии и будет способствовать решению ряда задач, неразрешимых в рамках традиционной нерезонансной нейтронной рефлектометрии. Недавно был предложен метод опорного слоя нейтронной рефлектометрии для определения фазы отраженного пучка [77], предполагающий использование зависимости длины рассеяния гадолиния от энергии [78]. Наиболее эффективно метод можно реализовать, проводя измерения на трех длинах волн не более 0.4 нм.

Расширение возможностей магнитной рефлектометрии рассмотрено в [79]. Рассмотренные там схемы позволят получать более полную информацию о магнетизме слоев. Показано, что полная нейтронная рефлектометрия сводится к измерению в общем случае четырех модулей и трех разностей фаз, трех модулей и двух разностей фаз для компланарных, двух модулей и одной разности фаз – для коллинеарных магнитных систем. Подход с измерением модулей элементов матрицы отражения в двух представлениях решает задачу нахождения разностей фаз (для любого из двух представлений). В случае структур с компланарными полями для полной рефлектометрии достаточно дополнить стандартные измерения отражением нейтронов со спином, неколлинеарным ведушему полю (метод перекрестной интерференции). В случае структур с коллинеарными полями достаточно провести дополнительное измерение с образцом, повернутым вокруг нормали к поверхности (например, на 90°). Для решения задачи прямого восстановления глубинной зависимости величины и направления вектора намагниченности (векторная магнитометрия) следует комбинировать полную нейтронную рефлектометрию с модифицированными методами [77, 78].

Схемы магнитной нейтронной рефлектометрии, комплементарные к стандартной, будут тестированы на рефлектометре SONATA с использованием платформы векторного анализа. Съемки с векторным анализом поляризации также являются прямым методом изучения поляризационных эффектов при отражении и представляют особый интерес для развития нового направления поляризационной нейтронной оптики — нейтронной спиновой оптики [80].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для специалистов в области нейтронного рассеяния, а также для сообщества пользователей нейтронными инструментами в России наступает довольно благоприятный момент, связанный с вводом в эксплуатацию новых источников. Причем этот импульс развития не ограничивается ближайшей перспективой, связанной с реакторами ИР-8 и ПИК. В настоящее время идет активная проработка проектов булуших нейтронных источников: нового импульсного источника ИБР-3 в ОИЯИ (г. Дубна), который разрабатывается как самый интенсивный источник нейтронов в мире, и компактного низкопоточного источника нейтронов "Дарья" (ПИЯФ НИЦ КИ), который будет достаточно простым и дешевым и поэтому доступным для университетов по всей стране. Внедрение компактных источников в структуру крупных образовательных центров упростит подготовку кадров для работы на современных установках. Все это внушает оптимизм в отношении того, что применение структурных методов исследований физики конденсированного состояния будет развиваться и совершенствоваться.

Несмотря на внушительный накопленный опыт создания установок по нейтронному рассеянию в России идет постоянное активное взаимодействие в этой области на международном уровне. Например, модернизация установок на реакторе ИБР-2 идет в кооперации с научными центрами Германии, Польши, Румынии и других стран. Претворение в жизнь намеченных планов существенно увеличит потенциал России в области создания современных и конкурентоспособных установок по нейтронной рефлектометрии.

Исследования в ИФМ УрО РАН им. М.Н. Михеева и Уральском федеральном университете (г. Екатеринбург) выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема "Спин" № АААА-А18-118020290104-2) при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 20-42-660024 и 19-02-00674).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zabel H., Theis-Bröhl K., Toperverg B.P. // The Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. V. 3. Novel Techniques / Eds. Kronmüller H., Parkin S.P.S. New York: Wiley, 2007. P. 1237.
- Fitzsimmons M.R., Schuller I.K. // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 350. P. 199. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.09.028
- Lauter H.-J., Lauter V., Toperverg B.P. // Polymer Sci. A: Comprehensive Reference 2012. V. 2. P. 411. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00033-9
- 4. *Cubitt R., Fragneto G. //* Appl. Phys. A. 2002. V. 74. P. S329.
- https://doi.org/10.1007/s003390201611
- James M., Nelson A., Holt. S.A. et al. // Nucl. Instrum. Methods. A. 2011. V. 632. P. 112. https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.12.075
- Campbella R.A., Wacklin H.P., Sutton I. et al. // Eur. Phys. J. Plus 2011. V. 126. P. 107. : https://doi.org/10.1140/epip/i2011-11107-8doi
- Saerbeck Th., Cubitt R., Wildes A. et al. // J. Appl. Cryst. 2018. V. 51. P. 249. https://doi.org/10.1107/S160057671800239X
- Mattauch S., Koutsioubas A., Rücker U. et al. // J. Appl. Cryst. 2018. V. 51. P. 646. https://doi.org/10.1107/S1600576718006994
- 9. Никитенко Ю.В., Сыромятников В.Г. // Рефлектометрия поляризованных нейтронов. 2013. М.: Физматлит, 224 с.
- 10. Syromyatnikov V., Toperverg B., Schebetov A. et al. // Preprint PNPI № 2006. 1994. P. 37.
- Belicka M., Gerelli Yu., Kucerka N. et al. // Soft Matter. 2015. V. 11. P. 6275. https://doi.org/10.1039/C5SM00274E
- Eells R., Barrps M., Scott K.M. et al. // Biointerphases. 2017. V. 12(2) P. 02D408. https://doi.org/10.1116/1.4983155
- 13. *Marchenkova M.A., Dyakova Y.A., Tereschenko E.Y. et al.* // Langmuir. 2015. V. 31. № 45. P. 12426. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03155
- Ковальчук М.В., Бойкова А.С., Дьякова Ю.А. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 4. С. 650. https://doi.org/10.7868/S0023476117040129
- 15. *Kovalchuk M.V., Boikova A.S., Dyakova Y.A. et al.* // Thin Solid Films. 2019. V. 677. P. 13. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.02.051
- 16. *Zabel H.* // Materials Today. 2006. V. 9. № 1–2. P. 42. https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)71337-7
- Ankner J.F., Felcher G.P. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 200. P. 741.
- Pleshanov N.K. // Nucl. Instrum. Methods A. 2016. V. 820. P. 146. https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.03.017
- Pleshanov N.K. // Nucl. Instrum. Methods A. 2017. V. 866. P. 213. https://doi.org/10.1016/j.nima.2017.06.011

- Mattauch S., Koutsioubas A., Pütter S. // Journal of large-scale research facilities 2015. A8. https://doi.org/10.17815/jlsrf-1-29
- 21. *Bottyán L., Merkel D.G., Nagy B. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 2013. V. 84. P. 015112.
- 22. Коптелов Э.А. // www.inr.ru/rus/mmf/sodruj.html.
- Ananiev V.D., Vinogradov A.V., Dolgikh A.V. et al. // Proceedings of the European Research Reactor Conference, Saint-Petersburg, Russia. 2013. 21–25 April. P. 4.
- 24. *Mueller-Buschbaum P.* // Polymer Journal. 2013. V. 45. P. 34.
- Kentzinger E., Rücker U., Toperverg B. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 104435. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.104435
- 26. Syromyatnikov V.G., Menelle A., Toperverg B.P. et al. // Physica B. 1999. V. 267–268. P. 190. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)00016-2
- 27. Syromyatnikov V., Toperverg B., Deriglazov V. et al. // Physica B. 1997. V. 234–236. P. 475. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(96)01015-0
- 28. *Steitz R., Dahint R.* // Adv. Eng. Mats. 2011. V. 13. № 8. P. 773.
- https://doi.org/10.1002/adem.201100008
- 29. http://www.reflectometry.net/reflect.htm
- 30. Hughes D.J., Burgy M.T. // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 498. https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.498
- 31. *Felcher G.P.* // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. P. 1595. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.1595
- 32. Felcher G.P., Hilleke R.O., Crawford R.K. et al. // Rev. Sci. Instrum. 1981. V. 58. P. 4.
- Гукасов А.Г., Дериглазов В.В., Кезерашвили В.Я. и др. // ЖЭТФ. 1979. Т. 77. С. 1720.
- 34. Щебетов А.Ф., Кудряшов В.А., Харченков В.П. и др. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. Вып. 3. С. 862.
- Pusenkov V.M., Pleshanov N.K., Syromyatnikov V.G. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1997. V. 175. P. 237. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00247-3
- 36. Pleshanov N.K., Aksenov V.L., Bulkin A.P. et al. // J. Phys.: Conf. Se. 2012. V. 340. P. 012085. https://doi.org/10.1088/1742-6596/340/1/012085
- 37. Syromyatnikov V.G., Pleshanov N.K., Pusenkov V.M. et al. // Preprint PNPI 2005. № 2619. Gatchina. P. 47.
- Плешанов Н.К., Аксельрод Л.А., Забенкин В.Н. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2008. Т. 11. С. 3.
- 39. Aksenov V.L., Jernenkov K.N., Kozhevnikov S.V. et al. // JINR Commun. 2004. D13-2004-47.
- Korneev D.A., Pasyuk V.V., Petrenko A.V. et al. // Springer Proceedings in Physics. 1992. V. 61 Surface X-Ray and Neutron Scattering Eds. Zabel H., Robinson IK. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, P. 213. https://doi.org/10.1007/978-3-642-77144-6_40
- 41. *Корнеев Д.А.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1989. Т. 2 С. 13.
- 42. Корнеев Д.А., Гапонов С.В., Докукин Е.Б. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. Вып. 5. С. 277.
- Korneev D.A., Dokukin E.B., Petrenko A.V. // J. Magn. Magn. Mater. 1990. V. 90–91. P. 637. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(10)80231-8

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

- 44. Korneev D.A., Chernenko L.P., Petrenko A.V. et al. // Springer Proceedings in Physics. 1992. V. 61 Surface X-Ray and Neutron Scattering Eds.: Zabel H., Robinson IK. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, P. 209.
- 45. Жакетов В.Д., Петренко А.В., Вдовичев С.Н. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2019. Т. 6. С. 20. https://doi.org/10.1134/S0207352819060155
- 46. Авдеев М.В., Боднарчук В.И., Петренко В.И. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 1014. https://doi.org/10.7868/S0023476117060029
- 47. Avdeev M.V., Rulev A.A., Bodnarchuk V.I. et al. // Applied Surface Science. 2017. V. 424. P. 378. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.290
- 48. Avdeev M.V., Rulev A.A., Ushakova E.E. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 486. P. 287. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.241
- 49. Korneev D.A., Aksenov V.L., Chernenko L.P. // SPIE Proceedings Series, 1992. V. 1738. P. 335.
- 50. Литвин В.С., Трунов В.А., Булкин А.П. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2010. Т. 11. С. 3.
- Рубцов А.Б., Мирон Н.Ф., Соменков В.А. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2011. Т. 2. С. 5.
- 52. *Сыромятников В.Г.* // Патент РФ на изобретение № 2590922. Приоритет изобретения 16.06.2015.
- 53. Гилев А.Г., Ульянов В.А., Калинин С.И. и др. // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 2. С. 54. https://doi.org/10.18358/np-29-2-i5463
- 54. Syromyatnikov V.G., Ulyanov V.A., Lauter V. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 528 P. 012021. https://doi.org/10.1088/1742-6596/528/1/012021
- Solina D., Lott D., Tietze U. et al. // Physica B. 2006.
 V. 385–386. P. 1167. https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.401
- Pleshanov N.K. // Nucl. Instrum. Methods. A. 2017. V. 853. P. 61.
- https://doi.org/10.1016/j.nima.2017.02.018
- Pleshanov N.K. // Nucl. Instrum. Methods. A. 2017. V. 872. P. 139. https://doi.org/10.1016/j.nima.2017.08.019
- Syromyatnikov V.G. // Proc. Int. Conf. Neutron Optics (NOP2017) JPS Conf. Proc. 2018. P. 011005. https://doi.org/10.7566/JPSCP.22.011005
- 59. Syromyatnikov V.G., Pusenkov V.M. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 862. P. 012028. https://doi.org/10.1088/1742-6596/862/1/012028
- Muhlbauer S., Binz B., Jonietz F. et al. // Science. 2009. V. 323. P. 915. https://doi.org/10.1126/science.1166767
- Yu X.-Z., Onoze Y., Kanazawa N. et al. // Nature. 2010. V. 65. P. 901. https://doi.org/10.1038/nature09124

- Seki S., Yu X.Z., Ishiwata S. et al. // Science. 2012.
 V. 336. P. 198. https://doi.org/10.1126/science.1214143
- 63. Плешанов Н.К. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2019. Т. 12. С. 8. https://doi.org/10.1134/S1027451019050112
- 64. *Kraan W.H., Grigoriev S.V., Rekveldt M.Th. et al.* // Nucl. Instrum. Methods. A. 203. V. 510. Issue 3. P. 334. https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01812-6
- 65. *Rekveldt M.Th., Plomp J., Bouwman W.G. et al.* // Rev. Scientific Instruments. 2005. V. 76. P. 033901.
- 66. Bodnarchuk V., Sadilov V., Manoshin S. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 862. P. 012003. https://doi.org/10.1088/1742-6596/862/1/012003
- Klose F., Rehm C., Nagengast D. et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1150. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1150
- 68. *Hjörvarsson B., Dura J.A., Isberg P. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 901.
- https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.901 69. *Munter A.E., Heuser B.J.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58.
- OS. Munter A.E., Heaser B.J. // Fliys. Rev. B. 1998. V. 38 P. 678. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.14035
- 70. Rehm C., Fritzsche H., Maletta H. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 3142. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.3142
- Neutron Scattering and Other Nuclear Techniques for Hydrogen in Materials / Eds. Fritzsche H. et al. 2005. Springer International Publishing Switzerland. 413 p.
- Wiesler D.G., Majkrzak C.F. // Physica B. 1994. V. 198. P. 181.
- 73. Clarke S., Wood M.H. // Metals. 2017. V. 7. P. 304. https://doi.org/10.3390/met7080304
- Surface X-Ray and Neutron Scattering / Eds. Zabel H., Robinson K. Springer, 2002. 256 p. https://doi.org/10.1007/978-3-642-77144-6
- 75. Zeilinger A., Beatty T.J. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 7239. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.7239
- 76. Dosch H., Al Usta K., Lied A. et al. // Rev. Sci. Instrum. 1992. V. 63. P. 5533. https://doi.org/10.1063/1.1143841
- 77. Саламатов Ю.А., Кравцов Е.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2016. Т. 11. С. 62. https://doi.org/10.7868/S0207352816110160
- 78. Никова Е.С., Саламатов Ю.А., Кравцов Е.А. и др. // Физика металлов и металловедение. 2019. Т. 120. С. 913. https://doi.org/10.1134/S0015323019090109
- 79. *Pleshanov N.K.* // Physica B. 1999. V. 269. P. 79. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)00048-4
- Pleshanov N.K. // Neutron Spin Optics: Concepts, Verification and Prospects, in: Advances in Neutron Optics / Eds. Calvo M.L., Alvarez-Estrada R.F. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton. 2019. P. 205.

——— ОБЗОРЫ ——

УДК 538.911 + 539.32 + 550.3 + 621.039

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ТЕКСТУРНЫЙ АНАЛИЗ: ОСОБЕННОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ НА НЕЙТРОННОМ ДИФРАКТОМЕТРЕ СКАТ И ПРИМЕНЕНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ И НАУКАХ О ЗЕМЛЕ

© 2022 г. Р. Н. Васин^{1,*}

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

**E-mail: roman.vasin@jinr.ru* Поступила в редакцию 05.06.2020 г. После доработки 17.09.2020 г. Принята к публикации 17.09.2020 г.

В обзоре рассмотрены некоторые основные аспекты анализа кристаллографических текстур (преимущественных ориентировок зерен), измерения текстур с помощью дифракции тепловых нейтронов по времени пролета и практической реализации такого эксперимента на дифрактометре СКАТ в ЛНФ ОИЯИ, г. Дубна. Обсуждаются некоторые результаты, полученные на дифрактометре СКАТ, и их применение для решения задач материаловедения и наук о Земле.

DOI: 10.31857/S0023476122010106

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Системы координат и ориентации

2. Функция распределения по ориентациям

3. Измерение преимущественных ориентаций в дифракционном эксперименте и восстановление ФРО

4. Времяпролетный нейтронографический текстурный анализ и дифрактометр СКАТ

5. Примеры исследований кристаллографических текстур материалов и горных пород на дифрактометре СКАТ

5.1. Исследования преимущественных ориентаций минералов

5.2. Исследования упругой анизотропии поликристаллических материалов и горных пород

5.3. Исследования текстур материалов Заключение

введение

Многие металлы, сплавы, керамические и композитные материалы, горные породы являются поликристаллами, состоящими из зерен различного размера, формы и ориентации. Термин "кристаллографическая текстура" описывает преимущественную ориентацию кристаллических решеток зерен одного типа (одной структурной фазы), образующих поликристаллический материал, по отношению к выбранной макроскопической системе координат. При описании структуры, микроструктуры и свойств поликристаллов важна так называемая "текстура формы" преимущественная ориентация несферических форм структурных элементов материала: зерен, пор и трещин, которую в некоторых случаях удается связать с особенностями кристаллографической текстуры. В обзоре для объектов, ориентацию которых описывает кристаллографическая текстура, будет использовано понятие "кристаллит", чтобы подчеркнуть отличие от текстуры формы.

Почему интересен анализ кристаллографических текстур? Во-первых, преимущественные ориентации кристаллитов формируются или изменяются в ходе ряда процессов: пластической деформации, двойникования, кристаллизации, рекристаллизации, осаждения (седиментации), при структурных фазовых переходах, и изучение текстур помогает понять, какие процессы и при каких условиях их сформировали. Во-вторых, если кристаллиты, обладающие анизотропией некоторых физических свойств, например упругих, преимущественно ориентированы, то поликристалл будет обладать анизотропией соответствующих свойств. Вместе эти особенности позволяют создавать материалы с заданной анизотропией.

За почти вековую историю количественный текстурный анализ развил свой понятийный и математический аппарат. Отработаны экспериментальные методики и особенности анализа результатов, круг применения которых весьма широк. Детали опубликованы в отдельных монографиях [1–5], главах специальных сборников [6–8],


Рис. 1. Совмещение систем координат образца $K_A = \{X_A, Y_A, Z_A\}$ и кристаллита $K_B = \{X_B, Y_B, Z_B\}$ с помощью последовательных поворотов на углы α , β и γ . Цифры показывают последовательность поворотов.

обзорах [9–12] и трудах международной конференции ICOTOM. В настоящем обзоре рассмотрены основы текстурного анализа с акцентами на изучении кристаллографических текстур на нейтронном времяпролетном дифрактометре СКАТ [13, 14] в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна), а также на некоторых типичных задачах в области материаловедения и геофизики.

1. СИСТЕМЫ КООРДИНАТ И ОРИЕНТАЦИИ

Для анализа преимущественных ориентаций кристаллитов краеугольным является определение ориентации. Для ее описания вводятся две трехмерные правые декартовы координатные системы: $K_A = \{X_A, Y_A, Z_A\}$, связанная с образцом, и $K_B = \{X_B, Y_B, Z_B\}$, связанная с кристаллитом.

Выбор осей K_A , как правило, обусловлен особенностями материала: параллельно линейности и нормально к плоскости фолиации в горных породах [15]; по направлению прокатки, нормально к плоскости прокатки и поперечно в плоскости в прокатанных металлах [16]; по направлению роста и по нормали к поверхности раковины [17] в раковинах моллюсков; либо в соответствии с формой образца или геометрией эксперимента.

Выбор осей K_B обусловлен кристаллической структурой. Был предложен набор простых правил для установки K_B [3, 10] относительно базисных векторов **a**, **b**, **c** элементарной ячейки: $Z_B || \mathbf{c}, Y_B || \mathbf{c} \times \mathbf{a}$, и X_B составляет правую тройку векторов с Z_B и Y_B .

Координатная система K_A совмещается с K_B -поворотом, который численно определяет ориентацию g системы K_B относительно K_A . Этот поворот можно задать с помощью трех углов Эйлера:

$$g \equiv g^{B \leftarrow A} = \{\alpha, \beta, \gamma\}, \quad 0^{\circ} \le \alpha < 360^{\circ}, \\ 0^{\circ} \le \beta \le 180^{\circ}, \quad 0^{\circ} \le \gamma < 360^{\circ}.$$
(1)

Сначала система K_A поворачивается вокруг Z_A на угол α , чтобы ось Y_A стала параллельна плоскости $X_B Y_B$. Вокруг нового положения этой оси Y'_A происходит поворот на угол β , совмещающий Z_A и Z_B . Завершающий поворот — вокруг Z_B на угол γ (рис. 1). Такой порядок вращений в количественном текстурном анализе был введен Роу [18], и применяется в работах Маттиса [3, 10]. Очень часто используют набор углов Эйлера { ϕ_1 , ϕ , ϕ_2 }, предложенный Бунге [19]; есть и другие варианты [4].

Все ориентации $g = \{\alpha, \beta, \gamma\}$ составляют пространство ориентаций, или *G*-пространство, обладающее неевклидовой метрикой и конечное вследствие цикличности углов Эйлера. Если кристаллит или образец обладают поворотными осями симметрии, некоторые повороты физически эквивалентны. Например, при выборе Z_B параллельно оси симметрии второго порядка кристаллита поворот на угол γ эквивалентен повороту на ($\gamma + \pi$) и для полного описания ориентации можно ограничиться $0^\circ \leq \gamma < 180^\circ$ вместо всего интервала (1).

Описать поворот, совмещающий K_A и K_B , можно также с помощью матриц ортогонального преобразования, комбинации оси вращения и угла поворота ζ : $g = {\mathbf{N}, \zeta}$, векторов Родрига [5, 20–22] или кватернионов [22, 23].

В металловедении для описания ориентаций кристаллитов кубических и гексагональных металлов распространено использование "идеальных ориентаций". Например, ориентация Госса обозначается как {110}(001): плоскости {110} расположены в плоскости прокатки, а направления (001) – параллельно направлению прокатки. Списки идеальных ориентаций вместе с соответствующими им углами Эйлера приведены в [4, 16].

2. ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ОРИЕНТАЦИЯМ

Количественно кристаллографическую текстуру описывает функция распределения кристаллитов по ориентациям (**ФРО**). Она представляет собой плотность вероятности, с которой в поликристалле объемом *v* находится элемент объемом dv с ориентацией *g* в пределах элемента dg:

$$\frac{dv}{v} = \frac{1}{8\pi^2} f(g) dg.$$
⁽²⁾

Функция распределения по ориентациям имеет смысл для описания текстуры кристаллитов только одного типа, поэтому для многофазного



Рис. 2. γ -сечения ФРО аустенитной наплавки на корпус реактора ВВЭР-1000, равноплощадные проекции, линейный масштаб. Показан выбор углов Эйлера { α,β,γ } и система координат образца K_A .

материала объем v – объем той структурной фазы, для которой вычисляется ФРО. ФРО неотрицательна и нормирована на единицу:

$$\frac{1}{8\pi^2} \int_G f(g) dg = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} \sin\beta d\beta \times \\ \times \int_0^{2\pi} f(\{\alpha, \beta, \gamma\}) d\gamma = 1.$$
(3)

При отсутствии текстуры ("хаотическая" или "случайная" текстура) все ориентации кристаллитов в материале равновероятны, и f(g) = 1. Если все кристаллиты ориентированы одинаково с некоторой ориентацией g_0 (аналог монокристалла), ФРО представляет собой δ -функцию: $f(g) = 8\pi^2\delta(g - g_0)$.

Удобно изображать ФРО как ряд сечений по одному из углов Эйлера или их комбинации [24, 25]. Для примера на рис. 2 показаны у-сечения ФРО аустенитной стали (пр. гр. Fm3m): карты изолиний на плоских проекциях. где β – полярный угол, а α – азимутальный. Образец стали был вырезан из аустенитной наплавки на основной материал модельной обечайки корпуса активной зоны реактора ВВЭР-1000. В наплавке наблюдаются неравномерность распределения легирующих элементов и сложные зависимости некоторых компонент тензора остаточных деформаций от глубины [26]. Изолинии на рис. 2 проведены в единицах случайного распределения m.r.d., где 1 соответствует хаотической текстуре. Ось Z_4 перпендикулярна плоскости проекции рис. 2 и совпадает с нормалью к корпусу реактора и плоскости раздела феррит-аустенит. Выбор Х_А и Ү_А был обусловлен прямоугольной формой образца и не существенен для определения ориентаций, поскольку ФРО обладает аксиальной симметрией вокруг оси Z_A . Сечение $\gamma = 90^\circ$ совпадает с $\gamma = 0^\circ$, так как Z_B параллельна оси 4-го порядка в ГЦК-структуре аустенита.

Часто интерес представляют не значения ФРО, а распределение относительно K_A определенных кристаллографических направлений **h**_i (заданных в K_{R}). Такие распределения называют полюсными фигурами (ПФ), они практически всегда строятся для нормалей к плоскостям (hkl). Для каждого направления у в системе координат K_{A} необходимо знать плотность вероятности обнаружения в поликристалле некоторого объема кристаллитов, в котором **h** у. В плотность вероятности вносят вклад кристаллиты со всеми ориентациями $0^{\circ} \leq \tilde{\phi} < 360^{\circ}$ вокруг **h**_i. Поэтому ПФ определяется как интеграл ΦPO по углу $\tilde{\phi}$ (траектории или проекционной нити [12] в G-пространстве) с учетом значения ФРО, соответствующего двум вращениям, совмещающим \mathbf{h}_i и у:

$$P_{\mathbf{h}_i}(\mathbf{y}) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\{\mathbf{h}_i, \tilde{\boldsymbol{\varphi}}\}^{-1} \{\mathbf{y}, 0\}) d\tilde{\boldsymbol{\varphi}}.$$
 (4)

Как и ФРО (2), полюсные фигуры (4) соответствуют симметрии кристаллита и образца (их группам вращений) и также нормированы на единицу:

$$\frac{1}{4\pi}\int P_{\mathbf{h}_i}(\mathbf{y})d\mathbf{y} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta_{\mathbf{y}}d\theta_{\mathbf{y}}\int_0^{2\pi}P_{\mathbf{h}_i}(\mathbf{y})d\phi_{\mathbf{y}} = 1; \quad (5)$$

полярный и азимутальный углы θ_{y} и ϕ_{y} задают направление **у** в K_{A} .



Рис. 3. Полюсные фигуры (100), (110) и (111) аустенитной наплавки (а); те же ПФ для модельной ФРО (б); ОПФ для направлений Z_A и X_A в аустенитной наплавке (в); те же ОПФ для модельной ФРО. Ориентация K_A как на рис. 2. Показана система координат для ИПФ. Равноплощадные проекции, линейный масштаб.

Некоторые ПФ для аустенитной наплавки показаны на рис. За. Они обладают аксиальной симметрией, нормали к плоскости (100) преимущественно ориентированы вблизи Z_A . Вследствие кубической симметрии кристаллита кристаллографически эквивалентные направления также преимущественно ориентированы, формируя максимумы при углах θ_y , близких к 90° на ПФ (100), при $\theta_y \approx 45^\circ$ и $\approx 90^\circ$ на ПФ (110), и так далее.

Аналогично ПФ (4) вводятся так называемые обратные полюсные фигуры (ОПФ) $R_{\mathbf{y}_i}(\mathbf{h})$, соответствующие плотности вероятности обнаружения элемента объема, в котором выбранное направление \mathbf{y}_i в поликристалле совпадает с различными кристаллографическими направлениями \mathbf{h} . ОПФ для двух направлений в аустенитной наплавке показаны на рис. Зв. Вследствие кубической симметрии кристаллита распределение на ОПФ достаточно привести в "секторе" (100)–(110)–(111), являющемся одним из 24 эквивалентных секторов в ориентационном пространстве.

Остроту текстуры в целом описывают с помощью текстурного индекса F_2 [1] и текстурной энтропии *S* [27]; более подробным способом характеризации степени анизотропии ФРО служат гистограммы и построенные на их основе спектры ФРО [28]. Для аустенитной наплавки текстурный индекс F_2 равен 8.48, минимальное значение ФРО $F_{min} = 0.01$, максимальное – $F_{max} = 18.75$. Текстурная энтропия S = -1.71.

В некоторых случаях ФРО можно представить в виде нескольких "компонент": заданных круговым распределением, в которых преимущественные ориентации кристаллитов распределены вблизи некоторой ориентации g_0 , и волокон, в которых преимущественные ориентации некоторой оси **h** кристаллитов распределены вблизи выделенного направления у поликристалла. Такие ФРО удобно описать с помощью набора простых аналитических функций, зависящих от небольшого количества параметров и учитывающих свойства G-пространства: стандартных распределений [3, 29-31]. На рис. Зб показаны ПФ для модельной ФРО аустенитной наплавки на корпус реактора ВВЭР-1000, на рис. 3г – ОПФ. Модель представляет собой стандартное гауссово волокно с ориентацией $[001] \| Z_A$ и полушириной 19° с добавлением 0.01 хаотической текстурной компоненты. Видно отличное соответствие модельных и рассчитанных из определенной в эксперименте ФРО полюсных фигур и обратных полюсных фигур.

3. ИЗМЕРЕНИЕ ПРЕИМУЩЕСТВЕННЫХ ОРИЕНТАЦИЙ В ДИФРАКЦИОННОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФРО

Измерение текстуры в обычных экспериментах по дифракции рентгеновского и синхротронного излучения или нейтронов основано на том, что интегральная интенсивность наблюдаемого дифракционного пика *hkl* поликристаллического образца пропорциональна объему кристаллитов, для которых выполняется условие Вульфа–Брэгга:

$$\frac{\mathbf{q}}{2\pi} = \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} = \mathbf{H}_{hkl},\tag{6}$$

где **q** – вектор рассеяния (в K_A), **s** и **s**₀ – единичные векторы рассеянного и падающего пучка излучения соответственно, λ – длина его волны, **H**_{*hkl*} – вектор узла *hkl* обратной решетки. Измерив интегральную интенсивность пика *hkl* при всех направлениях **q** (вращая образец или перемещая детекторную систему), можно построить в зависимости от **q** распределение объемов кристаллитов, для которых **q**||**H**_{*hkl*}. Нормировка этого распределения с помощью (5) дает ПФ для нормалей к плоскостям (*hkl*). Детали организации измерений ПФ на различных дифрактометрах описаны в [4, 5]. Центральная задача текстурного анализа по дифракционным данным состоит в восстановлении ФРО (2) по экспериментальным ПФ (4). Впервые она была решена в рамках так называемого гармонического метода (метода Роу–Бунге) [18, 19]. Его суть состоит в том, что f(g) возможно разложить в ряд по обобщенным сферическим функциям [32, 33]. Ряд в теории бесконечен, но для практических вычислений в текстурном анализе количество членов ограничивается некоторым конечным числом. Экспериментальные ПФ также представляют как сумму ряда и, пользуясь свойствами сферических функций, составляют систему уравнений для определения неизвестных коэффициентов разложения ФРО.

Работы Вильямса [34], предложившего итерационный метод вычисления ФРО, и Имхофа [35, 361 легли в основу развития прямых, или дискретных, методов восстановления ФРО по измеренным П Φ , таких как векторный метод [37], WIMV [38, 39], ADC [40], метод максимальной энтропии [41]. В этих методах G-пространство разделено на "ячейки", каждой из которых соответствует некоторое значение ФРО. Растр ПФ также дискретизирован, и каждое значение на ПФ соответствует сумме всех значений ФРО, лежащих в ячейках, пересекаемых проекционной нитью. Начальное значение ФРО в каждой ячейке, как правило, вычисляется как среднее геометрическое из соответствующих значений экспериментальных ПФ и уточняется в ходе одной или нескольких итерационных процедур.

В тех случаях, когда ФРО представима набором отдельных компонент, можно построить итерационную схему, уточняющую параметры компонент, сравнивая модельные и экспериментальные ПФ [42].

Поскольку нормальный дифракционный эксперимент центросимметричен, измеряемые в нем ПФ являются суперпозицией ПФ направлений $+\mathbf{h}_i$ и $-\mathbf{h}_i$ [43] (редуцированные ПФ), что приводит к потере информации и неоднозначности восстановления ФРО. Дополнительные проблемы вызывают некоторые симметрии образца, кристаллита, присутствие в поликристалле зерен двух энантиоморфных форм [44]. Поэтому восстановление ФРО по данным дифракционного эксперимента представляет собой нетривиальную, однако решаемую (с некоторыми допушениями) задачу. Важные соображения и примеры, касающиеся разрешения ФРО, статистической достоверности результатов, необходимого количества и качества измерений, минимизации экспериментальных ошибок приведены в [1, 4, 11, 12, 45].

Измерение текстур проводят и другими методами. Детали оптических методов можно найти в [2, 46]. Серьезно развившийся в последние десятилетия и получивший широкое распространение метод дифракции обратно рассеянных электронов (**ДОРЭ**) подробно описан в [5, 47]. Сопоставление результатов разных методов измерения текстур, их преимущества, недостатки и особенности обсуждались в литературе неоднократно [4, 5, 48–53].

В ряде работ проведены сравнения разных методов восстановления ФРО [4, 10, 54–57]. В настоящее время эти методы реализованы в программных пакетах Beartex [58], ATEX [59], Labo-Tex [60], MTEX [61], popLA [62], STEREOPOLE [63] и других.

4. ВРЕМЯПРОЛЕТНЫЙ НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКИЙ ТЕКСТУРНЫЙ АНАЛИЗ И ДИФРАКТОМЕТР СКАТ

Нейтронографический текстурный анализ нельзя отнести к распространенным методам исследования преимущественных ориентаций кристаллитов. Однако дифракция тепловых нейтронов обладает рядом уникальных преимуществ для текстурного анализа [64].

Благодаря высокой проникающей способности нейтронов типичные образцы для нейтронографического текстурного анализа имеют объем несколько единиц-десятков кубических сантиметров, а другие методы ограничены изучением поверхности или крайне небольшого объема образца ≪1 см³. Это обеспечивает отличную статистику кристаллитов и необходимо для изучения макроскопической текстуры материалов, в которых наблюдаются сильные локальные текстуры или текстурные градиенты. Вследствие низкого поглощения нейтронов большинством материалов нейтронная дифракция (в особенности на сферических образцах) обеспечивает наилучшее качество текстурных измерений [1, 11]. Магнитное рассеяние нейтронов позволяет изучать магнитные текстуры в поликристаллах ферро- и антиферромагнетиков [65, 66]. Специальная подготовка образцов практически не требуется, что дает возможность изучения текстур уникальных образцов, например относящихся к культурному наследию [67, 68].

Первые текстурные эксперименты на нейтронном дифрактометре с постоянной длиной волны были сделаны Брокхаузом [69], первые измерения текстуры с помощью дифракции по времени пролета проведены на реакторе ИБР-30 в ЛНФ ОИЯИ (г. Дубна) [70], реализованы времяпролетные измерения с использованием позиционно-чувствительных 2D-детекторов [71].

Для исследования кристаллографических текстур на канале 7А2 импульсного реактора ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ (Дубна) функционирует специализированный нейтронный дифрактометр СКАТ (рис. 4a) [13, 14]. Эксплуатация дифрактометра



Рис. 4. Дифрактометр СКАТ (а) и образец (шар из альпийского кварцита [51] диаметром 5 см), закрепленный в гониометре (б); 1 – место крепления образца, 2 – детектор-монитор падающего пучка нейтронов, закрепленный на торце нейтроновода, 3 – установочные места детекторов на угле рассеяния $2\theta = 65^{\circ}$, 4 – стена специальной комнаты дифрактометра Эпсилон-МДС.

проводится при поддержке Федерального министерства образования и научных исследований Германии. Заявки на проведение эксперимента могут быть поданы онлайн (https://ibr-2.jinr.ru/).

На дифрактометре СКАТ реализован метод дифракции по времени пролета. Вместо обычного для экспериментов на источниках с постоянной длиной волны накопления дифрактограмм в зависимости от угла рассеяния проводится регистрация рассеянных образцом нейтронов в зависимости от времени пролета "источник—образец". То есть в данном случае дифрактограмма представляет собой спектр рассеянных нейтронов в зависимости от их скорости, энергии или длины волны [72].

В текущей (стандартной) конфигурации дифрактометра СКАТ детекторная система состоит из 19³Не-счетчиков на монтажном кольце радиусом 1 м. Все детекторы установлены на одном угле рассеяния $2\theta = 90^\circ$, на каждом детекторе установлены 45'-ные коллиматоры Соллера сечением 55 × 55 мм (имеется также набор 18'-ных коллиматоров). Большое сечение пучка $95 \times 50 \text{ мм}^2$ и коллиматоров позволяет исследовать образцы объемом до ~100 см³ (рис. 4б). Общий телесный угол детекторной системы составляет ~0.013 ср, поэтому для обеспечения покрытия $\Pi \Phi$. достаточного для восстановления ФРО, образец вращается в гониометре вокруг оси, расположенной под углом 45° к падающему пучку нейтронов (рис. 5а). Стандартная геометрия дифрактометра СКАТ позволяет измерять полные ПФ с растром $5^{\circ} \times 5^{\circ}$ [13] (рис. 5в). Для этого измерения проводятся при 72 положениях образца, накапливается



Рис. 5. Покрытие ПФ для дифрактометров СКАТ (а, в) и НІРРО (б, г) без вращений образца (а, б) и с дополнительными вращениями образца: 72 позиции для СКАТа (в) и четыре позиции для НІРРО (г). На рис. а и б показан реальный угловой размер детекторов. R – ось вращения, N – направление падающего пучка (для СКАТ он направлен из нижней полусферы). Равноплощадные проекции. Приводится по [84] с разрешения Elsevier.

 $19 \times 72 = 1368$ дифракционных спектров. Использование времяпролетной методики обеспечивает регистрацию всех дифракционных пиков в широком диапазоне межплоскостных расстояний *d*, т.е. одновременно регистрируются все соответствующие ПФ всех кристаллических фаз в образце.

Длинная времяпролетная база (расстояние замедлитель—образец ~ 103.3 м) обеспечивает дифрактометру СКАТ в стандартной конфигурации разрешение по межплоскостным расстояниям $\Delta d/d$ до ~0.8% при $d \approx 2$ Å. Практически доступный диапазон длин волн составляет $\lambda \approx 1-7.3$ Å; есть возможность использования λ -прерывателя для пропуска каждого второго импульса реактора и расширения диапазона до $\lambda \approx 14.7$ Å.

Особенностью канала 7А2 реактора ИБР-2 является установка комбинированного замедлителя нейтронов, который обеспечивает более чем четырехкратный выигрыш в потоке нейтронов с $\lambda > 4.31$ Å по сравнению с чисто тепловодным замедлителем, практически не теряя интенсивность в области длин волн 1.5–2.5 Å [73].

Другие современные времяпролетные дифрактометры, в задачи которых входит исследование кристаллографических текстур: HIPPO (LANSCE) [74, 75], iMateria (J-PARC/MLF) [76, 77],



Ш 11111 Mus management in the second s 1 Ш 1 11 11 11 Oz || ||| Ш T 11



Рис. 6. Сумма 456 нормированных дифракционных спектров метаморфизированного сланца, измеренных на дифрактометре СКАТ [73] (точки – экспериментальные данные, линия – обработка с помощью модифицированного метода Ритвельда): корень из интенсивности I в зависимости от межплоскостного расстояния d (a). Развертка всех 456 спектров в соответствии с условным порядковым номером N_S : нижние 24 спектра измерены детектором A, затем – детектором B и так далее до S (б). Значения интенсивности пиков указывают на текстуру. Показаны расчетные положения дифракционных пиков основных минералов породы: кальцита (Cc), клинохлора (Chl), мусковита (Mus), альбита (Alb) и кварца (Qz).

GEM (ISIS) [78], а также строящиеся POWTEX (FRM-II) [79] и BEER (ESS) [80] имеют многочисленные детекторы на разных углах рассеяния. Для обеспечения хорошего покрытия ПФ требуется меньше врашений образца (рис. 56, 5г), однако получение обычных ПФ, необходимых для восстановления ФРО, усложняется. Впрочем, для вычисления ПФ даже с регулярным растром из дифракционных спектров необходимо иметь хорошо разрешенные дифракционные пики, что практически невозможно для поликристаллов, состоящих из нескольких низкосимметричных фаз, например многих горных пород (рис. 6). Для вычисления ФРО всех текстурированных фаз необходимо совмещение полнопрофильного анализа дифрактограмм по методу Ритвельда [81] с методами количественного текстурного анализа, описанными в предыдущем разделе. Такая модификация метода Ритвельда получила название РИТА (ритвельдовский текстурный анализ) и реализована, в частности, в программах GSAS [82] и MAUD [57]. Благодаря способности разделять

многочисленные дифракционные пики в рамках РИТА на времяпролетном дифрактометре с широким лиапазоном по межплоскостным расстояниям *d* появляется возможность восстанавливать ФРО с высоким разрешением по большому количеству ПФ, для каждой из которых измерен ограниченный набор различных направлений вектора рассеяния **q**. На рис. 7а приведены ПФ кварца в образце кварцита 26а [83], рассчитанные из ФРО, восстановленной методом WIMV из полных экспериментальных ПФ кварца (10 $\overline{1}0$), (11 $\overline{2}0$), $(01\overline{1}1)$ и $(10\overline{1}1)$, измеренных на дифрактометре СКАТ в растре $5^{\circ} \times 5^{\circ}$ (рис. 7в). ПФ на рис. 7б восстановлены по измерениям в шести позициях образца (покрытие ПФ показано на рис. 7г), т.е. использовано 114 спектров вместо 1386, однако спектры проанализированы в программе MAUD в диапазоне d = 0.6 - 3.4 Å, содержащем ~200 дифракционных пиков кварца. Наблюдается хорошее соответствие двух текстур. Для ФРО, восстановленной по полным ПФ, $F_2 = 2.33$, по неполным $\Pi \Phi - F_2 = 2.25$. В случае установки детекторов на



Рис. 7. ПФ кварца в образце кварцита 26а (установка K_B для правого кварца, пр. гр. $P3_1$ 21): рассчитанные из ФРО, восстановленной (а) по четырем ПФ с полным покрытием (в, б) по большому количеству ПФ с ограниченным покрытием (г). Показаны также проекции векторов рассеяния детекторных колец СКАТ на углах рассеяния 2 θ = 65°, 90°, 135° на плоскость, перпендикулярную оси вращения образца при сохранении оси вращения под углом 45° к падающему пучку (д) и при смещении ее до угла 52.5° (е) при измерениях образца в шести позициях. Равноплощадные проекции.

всех трех имеющихся детекторных кольцах дифрактометра СКАТ на углах рассеяния $2\theta = 65^{\circ}$, 90° , 135° рассчитать ФРО в большинстве случаев будет можно при измерениях в четырех—восьми позициях образца, сохраняя достаточно равномерное покрытие ПФ (рис. 7д, 7е).

Преимущества РИТА и удобство его реализации в программе MAUD обусловливают его широкое использование для расчета ФРО по данным многодетекторных времяпролетных дифрактометров [48, 75, 77]. Для упрощения использования программы MAUD для анализа данных дифрактометра CKAT была разработана программа SKAT2MAUD [84]. Для восстановления ФРО кристаллических фаз образца по данным CKAT в MAUD могут быть использованы разные методы, как гармонический, так и дискретные, а также метод текстурных компонент.

5. ПРИМЕРЫ ИССЛЕДОВАНИЙ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ТЕКСТУР МАТЕРИАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД НА ДИФРАКТОМЕТРЕ СКАТ

5.1. Исследования преимущественных ориентаций минералов

Описанные преимущества нейтронографического текстурного анализа обусловливают научную программу дифрактометра СКАТ. Исследования преимущественных ориентаций в горных

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

породах проводятся с целью анализа деформационных процессов в минералах и сопутствующих изменений кристаллографических текстур [51, 85—89] для понимания эволюционных процессов литосферы.

В [87–89] проведено сравнение текстур минералов в образцах архейских биотит-мусковитплагиоклазовых гнейсов и амфиболитов из разреза Кольской сверхглубокой скважины СГ-3 и с участка Мустатунтури в 45 км к северо-западу от скважины. Для амфиболитов по данным дифрактометра СКАТ методом WIMV были восстановлены ФРО роговой обманки и плагиоклаза, а для гнейсов – плагиоклаза и биотита. В [90] проведен анализ текстур кварца в этих горных породах.

Обнаружено, что как у поверхностных, так и у глубинных пород устойчиво наблюдаются два типа текстур роговой обманки. Для первого типа характерен максимум полюсной плотности на ПФ (001) и пояса по дуге большого круга на $\Pi \Phi$ (100) и (010). У ориентаций второго типа пояса на ПФ (100) и (010) сменяются единичными локализованными симметрийно зависимыми максимумами, коррелирующими межлу собой и с максимумом на ПФ (001) [87]. Было сделано предположение, что текстура роговой обманки первого типа сформировалась на ранней стадии образования горной породы в процессе ориентации вытянутых относительно жестких зерен роговой обманки в процессе магматического течения. Текстура второго типа соответствует экспериментально наблюдавшейся при температурах 600–750°С и давлении 1 ГПа текстуре роговой обманки, сформированной скольжением (100)[001]. Сходство симметрии ФРО роговой обманки поверхностных и глубинных пород позволило заключить, что в ходе эволюции данного участка земной коры текстура роговой обманки сохранила свою устойчивость, что может свидетельствовать об относительном постоянстве температуры в течение длительного времени. Эти данные о кристаллографических текстурах свидетельствуют в пользу интегральной геологической модели Печенгского рудного региона, которая подразумевает медленное субвертикальное поднятие пород с глубины на поверхность.

Хорошее разрешение дифрактометра СКАТ $\Delta d/d$ и большой измеряемый объем образца имели решающее значение для количественного текстурного анализа крупнозернистых (размер зерен 0.1-6 мм) гранитоидов поздней герцинской эпохи со сложным минеральным составом [91]. В монцоните из массива Мейсен (Германия) обнаружены выраженные текстуры полевых шпатов и несколько более слабая текстура амфибола, сформировавшиеся при магматическом течении. Текстура кварца, по-видимому, сложилась при кристаллизации и росте в анизотропном поле напряжений; деформационные процессы не изменили ее. Гранит из Подлеси (Чехия) состоит из крупных включений кварца, циннвальдита, калиевого полевого шпата, альбита и топаза в микрокристаллической минеральной матрице. Анализ текстур и локальной геологии позволил заключить, что магматическое течение ориентировало плоскости (010) кристаллитов альбита и циннвальдита, а также ромбоэдры кварцевых зерен в плоскости течения. Хаотическая текстура калиевого полевого шпата свидетельствует о его поздней кристаллизации из остаточного расплава.

В [83, 90, 92] проведена систематизация преимущественных ориентаций кварца в различных мономинеральных (кварциты, песчаники) и полиминеральных (гранулиты, сланцы, гнейсы и др.) горных породах, измеренных на дифрактометре СКАТ. Изучение текстур и микроструктур кварца привлекает большое внимание, поскольку они могут служить индикаторами палеонапряжений [93] и для определения температурного диапазона, в котором происходила деформация породы [94]. По итогам анализа было выделено четыре основных типа текстур кварца, характерные ПФ которых представлены на рис. 8 (в отличие от [83, 90, 92] использована пр. гр. *Р*3₁21). К первому типу можно отнести кварциты с практически идеальной преимущественной ориентацией кристаллитов кварца (рис. 8а), которые, по-видимому, образовывались в процессе друзового роста с предпочтительной ориентацией роста кристаллов в направлении оптической оси, не испытывая больших внешних воздействий. Текстуры, отнесенные к типу 2 (рис. 8в), по-видимому, также образовались в процессе друзового роста под влиянием переменных или градиентных полей либо межзеренных трансформаций. Это привело к "размытию" максимумов на ПФ по сравнению с типом 1, но текстура сохранила высокую остроту. Текстура типа 2 могла сформироваться и при дислокационном скольжении по граням призм в направлении, перпендикулярном оси *с*. Текстуры типов 3 (рис. 8д) и 4 (рис. 8ж) образовались в ходе сложных деформационных и метаморфических процессов [92].

Данные дифрактометра СКАТ включены в подробное исследование текстур кварца в большой коллекции образцов из юго-восточных Альп [51]. Проведено моделирование ФРО кварца в рамках вязко-пластической самосогласованной модели VPSC [95] в предположении различных режимов деформирования; соответствующие ПФ показаны на рис. 9. Видно, что отсутствие системы скольжения по ромбоэдрам $\{10\overline{1}1\}\langle\overline{1}2\overline{1}0\rangle$ приводит к одинаковым ориентациям на $\Pi \Phi$ (1011) и $(01\overline{1}1)$. Такой же эффект наблюдается в случае двойникования по дофинейскому закону, которое не изменяет ориентаций а- и с-осей кварца и может происходить на ранней стадии тектонической деформации либо позже, при смене геометрии деформационного процесса. Возможно также, что кварц, сформировавшийся в области стабильности высокотемпературной гексагональной β-фазы, при понижении температуры и переходе в тригональную α-фазу сохранит гексагональную симметрию ФРО и одинаковые ориентации на $\Pi \Phi$ (1011) и (0111). При таком процессе величина действовавших в момент фазового перехода девиаторных напряжений должна быть ниже порога активации дофинейского двойникования (~50 МПа). Совместное изучение влияния фазового превращения, скольжения по ромбоэдрам и дофинейского двойникования на изменения текстур кварца требует комплексного подхода с применением метода ДОРЭ, позволяющего легко идентифицировать двойники.

Начиная с Зандера [96], предложившего деление ориентаций на *S*-, *B*- и *R*-тектониты, многие исследователи старались выделить основные наблюдаемые текстурные типы и связать их с характером и условиями процессов текстурообразования как для кварца [51, 94, 97, 98], так и для других минералов [99–101]. Чаще всего особенности текстур минералов в литературе описываются как распределения некоторых кристаллографических осей либо в виде характерных положений максимумов на одной–двух ПФ. В то же время возможность анализировать эти текстуры с точки зрения



Рис. 8. Полюсные фигуры кварца в образцах, соответствующих основным типам кварцевых текстур, выделенных в [83, 90, 92]: кварците *QBT* – тип 1 (а), гнейсе *Pc*711 – тип 2 (в), кварците *Quartz*2 – тип 3 (д), гранулите 99g4 – тип 4 (ж). Также показаны ПФ для соответствующих текстур (б, г, е, з), смоделированных из стандартных лоренцевых компонент. Равноплощадные проекции, линейный масштаб, одинаковый для соответствующих пар наборов ПФ.

ФРО и текстурных компонент имеет ряд преимуществ [102]. Например, если основные типы преимущественных ориентировок кварца (рис. 8) заданы с помощью наборов текстурных компонент, появляется возможность описать формирование и изменение текстур кварца в терминах изменения положения, ширины, формы и удельного объема, возникновения и исчезновения компонент. Полюсные фигуры простейшего варианта выбора таких компонент показаны на рис. 8.



Рис. 9. Полюсные фигуры кварца в текстурах, смоделированных с помощью подхода VPSC. Чистый сдвиг, сжатие по Z_A , растяжение по X_A , эквивалентная деформация 0.5, базисное (0001) $\langle 2\overline{11}0 \rangle$ и ромбоэдрическое { $10\overline{11}$ } $\langle \overline{121}0 \rangle$ скольжение (а); чистый сдвиг, сжатие по Z_A , растяжение по X_A , эквивалентная деформация 1.0, призматическое { $10\overline{10}$ } $\langle \overline{1210} \rangle$ скольжение (б). Деформация в плоскости $X_A Z_A$, простой сдвиг в направлении X_A , эквивалентная деформация 1.0, призматическое { $10\overline{10}$ } $\langle \overline{1210} \rangle$ скольжение (в). Равноплощадные проекции, линейный масштаб. Приводится по [51].

Все компоненты – стандартные лоренцевы, а для соответствия текстурам реальных образцов добавлена хаотическая текстурная компонента.

Текстуре типа 1 в соответствие поставлены два круговых распределения: $g_1 = \{0, 0, 0\}$ и $g_2 = \{0, 0, 60^\circ\}$, с одинаковой полушириной 12°. Отношение объема компонент, равное 1:1, отражает идеальное двойникование по дофинейскому закону. Для текстуры типа 2 к круговому распределению $g_1 =$ = $\{0, 0, 0\}$ добавлено волокно (0001) $\|Z_A$ в соотношении 1 : 1, полуширины компонент равны 30°. Тип 3 представлен одним волокном с полушириной 30°, ось которого совпадает с нормалью к плоскости (2023), а тип 4 — волокном с полушириной 25°; его ось направлена по нормали к (2021).

В последнее время в различных областях физики все шире используются нейронные сети, в том числе для классификации объектов и процессов по большому числу измеряемых параметров. На основе работ [51, 100, 101] могут быть созданы расширенные базы данных ФРО минералов, включающие также минеральный состав пород, размеры и форму зерен, термодинамические условия, скорости деформации, направления главных осей тензора механических напряжений и т.д. Эти базы можно использовать для тренировки нейронных сетей, которые будут проводить быструю типизацию ФРО и определение наиболее вероятных условий их формирования. Использование текстурных компонент для описания ФРО существенно упростит такую работу.

5.2. Исследования упругой анизотропии поликристаллических материалов и горных пород

Большой объем работ на дифрактометре СКАТ проводится для исследования связи преимущественных ориентаций кристаллитов, текстуры формы, трещиноватости и пористости с упругими свойствами материалов (для оптимизации их эксплуатационных свойств) и горных пород (для изучения сейсмической анизотропии литосферы) [15, 84, 103–111]. Важно, что измерения текстур и минерального состава с помощью дифракции нейтронов и нейтронная радиография проводятся на том же образце, что и ультразвуковые исследования, для которых размеры образца должны составлять несколько сантиметров.

Линейные упругие свойства кристаллов описываются с помощью тензоров четвертого ранга тензора упругости C_{ijkl} и тензора упругой податливости S_{ijkl} , симметричных по двум парам индексов и их перестановке, при этом точно выполняется инверсионное соотношение $C_{ijkl} = S_{ijkl}^{-1}$. При переходе к рассмотрению поликристаллического материала его упругие свойства можно формально описать как некоторое усреднение свойств составляющих его монокристаллов с весовыми коэффициентами, зависящими от ФРО. Такие (относительно) простые методы Фогта [112], Ройса [113], Хилла [114] и геометрического среднего [115] были применены для расчета упругих свойств мантийных горных пород [103], амфиболитов из Кольской сверхглубокой скважины [104], гнейсов из скважины Оутокумпу [109] и других материалов. Из рассчитанных с помощью этих методов упругих констант поликристалла были вычислены скорости упругих волн в породах и сопоставлены с результатами прямых ультразвуковых измерений. Несмотря на качественное соответствие модельных и экспериментальных распределений упругих волн, во многих случаях рассчитанная упругая анизотропия оказывалась ниже измеренной. Конечно, на измеренные скорости упругих волн влияет и присутствие в материале пор и трещин, "невидимых" для дифракции нейтронов. Однако в биотитовом гнейсе с глубины 818 м скважины Оутокумпу модельные скорости продольных упругих волн V_P в некоторых направлениях оказались более чем на 0.5 км/с выше скоростей, измеренных при давлении 200 МПа, при котором большая часть пор и трещин должна быть закрыта. Рассчитанный коэффициент упругой анизотропии гнейса при 200 МПа $A(V_P) = 100\% \cdot (V_{Pmax} - V_{Pmin})/V_{Pmean}$ оказался существенно ниже экспериментального значения [109]. В поликристаллическом графите ГР-280, используемом в кладке активной зоны ректоров типа РБМК, преимущественная ориентация зерен формируется в процессе экструзии графитового блока. Модельные значения V_{P} , полученные с помощью геометрического усреднения упругих свойств графита по ФРО, оказались примерно в 5 раз выше измеренных при давлении 150 МПа, а модельный коэффициент анизотропии $A(V_p)$, напротив, ниже на 70% [110].

Для преодоления расхождений требуются более сложные модели упругих свойств поликристаллов, учитывающие текстуры формы. Метод GeoMixSelf [116] использует комбинацию самосогласованного подхода с элементами геометрического среднего, чтобы рассчитать упругие свойства поликристалла, удовлетворяющие инверсионному соотношению. Для применения метода необходимо знать упругие свойства всех компонентов поликристалла, их объемное содержание, ФРО, формы зерен, пор и трещин, приближенные эллипсоидами, и их текстуры формы. Последнее требование усложняет применение Geo-MixSelf, поскольку требует для объемных образцов либо достаточно точных радиографических, либо многочисленных микроскопических исследований. Однако на практике часто реализуются два варианта связи ориентаций систем координат зерен К_Е с К_В или К_А, позволяющих легко рассчитать текстуру формы. Форма зерен может быть образована при некотором макроскопическом воздействии. Тогда К_Е фиксирована относительно К₄ и соответствующая ФРО формы зерен представляет собой дельта-функцию. Либо форма зерен связана с особенностями кристаллической

структуры: зерна графита и слюды имеют пластинчатую форму, обусловленную плоскостями спайности. В этом случае K_E фиксирована относительно K_B с некоторой ориентацией, с учетом которой можно вычислить текстуру формы из ФРО [117]. Плоские трещины и поры часто расположены вдоль вытянутых зерен и преимущественно ориентированы так же, как и эти зерна [111, 117].

Метод GeoMixSelf был применен для моделирования упругих свойств графита ГР-280 и их зависимости от приложенного давления [111]. Учет пластинчатой формы зерен графита и присутствия в материале двух типов пор: сферических и плоских, параллельных вытянутым зернам, позволил достичь отличного соответствия модельных и измеренных V_p в диапазоне давлений 0.1— 150 МПа. Для гнейса из скважины Оутокумпу, в котором анизотропия упругих свойств главным образом вызвана сильной текстурой слюды биотита, с помощью GeoMixSelf удалось построить удовлетворительную модель упругих свойств, в которой были учтены форма зерен слюды и тонкие поры, параллельные этим зернам [84].

Изучение упругих свойств гнейса из покрова Тамбо в центральных Альпах демонстрирует комплексный подход к подобным исследованиям, включающий в себя микроскопию, рентгеновскую и нейтронную томографию, нейтронную дифракцию, измерения скоростей продольных и поперечных упругих волн в широком диапазоне давлений [15]. Установлено, что гнейс в основном сложен четырьмя минералами: альбитом, ортоклазом, кварцем и мусковитом. Текстуры полевых шпатов и кварца слабые, $F_2 = 1.1 - 1.3$, а мусковит преимущественно ориентирован в плоскости фолиации породы, и его текстурный индекс равен 3.6. В породе присутствуют тонкие микротрещины с соотношением осей {1 : 1 : 0.01}, ориентированные параллельно зернам мусковита ("первичные" трещины). Наблюдаются "вторичные" трещины и в зернах мусковита, ориентированные в основном вдоль направления линейности породы, для них соотношение осей в среднем {1:0.01:0.05}. С помощью метода GeoMixSelf были построены модели упругих свойств Тамбогнейса при различных давлениях с использованием фиксированной формы трещин и двух свободных параметров (содержание первичных и вторичных трещин). На сферическом образце Тамбо-гнейса были проведены измерения скоростей и продольных, и поперечных волн в 132 различных направлениях. По результатам измерений были рассчитаны все компоненты упругого тензора и сопоставлены с моделями. На рис. 10 показаны распределения групповых скоростей в Тамбо-гнейсе по данным ультразвуковых измерений при давлении 100 МПа и соответствующая Geo-



Рис. 10. Групповые скорости упругих волн в Тамбо-гнейсе: продольных V_P , поперечных быстрых V_{S1} и медленных V_{S2} , и расщепление поперечных волн ΔV_S : а – результаты ультразвуковых измерений при давлении 100 МПа, б – модельные распределения. Приведены минимальное и максимальное значения скоростей и коэффициенты упругой анизотропии. Для V_{S1} белыми штрихами показаны поляризации волн. Равноплощадные проекции. Приводится по [15] с разрешения Охford University Press.

MixSelf модель, включающая 0.1 об.% первичных и 0.6 об.% вторичных пор. Было заключено, что модели хорошо описывают упругие свойства породы при давлениях более 100 МПа. При пониженных давлениях соответствие хуже, и модели нуждаются в усложнении. Очевидно, что существует распределение микротрещин по форме. С ростом давления первыми закрываются тонкие трещины, в процессе их закрытия может изменяться как усредненная форма трещин, так и распределение по ориентациям трещин разной формы. Учет этих процессов весьма затруднителен. Тем не менее результаты исследований [15, 84] подтверждают гипотезу [118] о том, что системы тонких трещин могут существовать в горных породах при давлениях несколько сотен МПа, т.е. на глубинах ~10 км.

Подробное обсуждение особенностей Geo-MixSelf в применении к моделированию полиминеральных горных пород, используемых приближений и ограничений, приводится в [15, 117, 119, 120]. Дальнейшие работы по этой теме могут быть направлены на создание простых моделей упругих свойств хорошо изученных участков земной коры, где известны текстуры и микроструктуры пород. Сопоставление этих моделей с результатами сейсмических наблюдений даст ценную информацию о строении литосферы Земли.

5.3. Исследования текстур материалов

На дифратометре СКАТ проводятся исследования текстур специальных сталей [121, 122], преимущественных ориентаций, формирующихся при росте раковин моллюсков различных видов [123], работы в области реакторного материаловедения [26, 110, 111, 124, 125]. Результаты изучения аустенитной стали [26] и графита ГР-280 [110, 111] рассмотрены в предыдущих разделах.

В большую работу [125] вошли измеренные на СКАТ текстуры экспериментальных труб из сплава Zr2.5%Nb, аналогичных используемым в энергетических реакторах типа CANDU, но прошедших модифицированную термомеханическую обработку, в результате которой в трубах формируются специфическая микроструктура и острая однокомпонентная текстура с ориентацией осей [0001] сплава в касательном, а нормалей к плоскостям { $10\overline{10}$ } – в аксиальном направлении труб. Обнаружено, что текстура в конечной части трубы острее (в среднем $F_2 = 7.8$), чем в начальной ($F_2 = 6.5$).

Цилиндрическая заглушка тепловыделяющего элемента реакторов ВВЭР-1000, изготовленная из циркониевого сплава Э110, имеет характерную аксиальную текстуру [124], возникающую в процессе изготовления и термомеханической обработки. При отжиге нагартованной заглушки текстура становится острее (F₂ возрастает с 3.38 до 4.04) и изменяется ориентация текстурного волокна. Нормали к плоскостям {1430} параллельны оси нагартованной заглушки, нормали к плоскостям $\{32\overline{5}1\}$ — отожженной. Также в результате процесса производства в заглушке формируются остаточные механические напряжения 1-го рода, проявляющиеся в смещении дифракционных пиков относительно позиций, характерных для аналогичного материала без напряжений. Отжиг заглушки снимает напряжения.



Рис. 11. Развертка 1368 экспериментальных спектров заглушки из нагартованного сплава Э110 в соответствии с условным порядковым номером N_S (нижняя половина) и 1368 модельных спектров (верхняя половина) в зависимости от межплоскостного расстояния d (a); значения интенсивности показаны оттенками серого, где более темный оттенок соответствует большей интенсивности. Белые пунктирные линии соответствуют положениям дифракционных пиков ($10\overline{1}1$) и (0002) без учета остаточных напряжений. Показана установка координатной системы K_A в заглушке (б) и ПФ 0002 и $10\overline{1}1$ (в).

Анализ остаточных напряжений в текстурированном поликристалле по дифракционным данным представляет собой нетривиальную задачу с точки зрения аккуратной постановки эксперимента и теоретического описания эффектов [126. 127]. Для каждого дифракционного пика *hkl* измеряется только компонента тензора деформации в направлении вектора рассеяния q. В текстурированном поликристалле позиция пика d_{hkl} определяется всеми кристаллитами в соответствии с условием (6) (по аналогии со значением на ПФ, которое отражает объем всех кристаллитов, удовлетворяющих (6)). Эти кристаллиты поразному ориентированы относительно главных осей тензора остаточных напряжений, поэтому d_{hkl} представляет собой некоторую усредненную величину, и преобразование измеренного набора d_{hkl} в компоненты тензора напряжений требует учета как упругих свойств кристаллитов, так и их распределения по ориентациям. Соответствующие упругие модули — так называемые дифракционные (рентгеновские) упругие константы (ΠYK) можно вычислить с использованием нескольких подходов по аналогии с описанными в предыдущем разделе моделями упругих модулей поликристалла [126, 128, 129].

Анализ 1368 дифракционных спектров нагартованной заглушки с помощью модифицированного метода Ритвельда в программе MAUD был проведен в диапазоне межплоскостных расстояний d = 0.89-2.89 Å. При обработке была уточнена кристаллографическая текстура заглушки (дискретный метод E-WIMV [130], размер ячеек *G*-пространства 5° × 5° × 5°) и механические напряжения 1-го рода (ДУК вычислены с помощью метода BulkPathGeo [128] с учетом текстуры). В соответствии с аксиальной симметрией текстуры для тензора остаточных напряжений уточнялись только три независимые ненулевые компоненты: σ_{11} , σ_{33} , σ_{31} . В рассмотренный диапазон *d* попадает 13 дифракционных пиков с некратными *hkl.* Поскольку 19 детекторов дифрактометра СКАТ расположены так, что разница в полярных углах θ_v соответствующих им векторов рассеяния составляет 5° (рис. 5а), а вращение образца вокруг оси аксиальной текстуры не добавляет новой информации, потенциально имеется $19 \times 13 = 247$ независимых измерений положений пиков hkl. Однако из-за сильной текстуры заглушки интегральная интенсивность некоторых дифракционных пиков hkl на спектрах с некоторых детекторов СКАТ равна нулю, поэтому общее количество измеренных положений дифракционных пиков, по которым проходит расчет компонент тензора остаточных напряжений, меньше этого числа и составляет ~100.

Участки экспериментальных дифракционных спектров, содержащих пики ($10\overline{1}1$) и (0002), и соответствующая обработка по модифицированному методу Ритвельда показаны на рис. 11. Также приведены схема установки системы координат K_A в цилиндрической заглушке и ПФ. Видно, что позиция дифракционного пика ($10\overline{1}1$) смещается в зависимости от угла θ_y , и используемая модель остаточных напряжений корректно воспроизводит это смещение. Сравнение σ_{11} , σ_{33} , σ_{31} с результатами измерений на других нейтронных дифрактометрах приведено в табл. 1. Обращает на себя внимание значительное, ~150 МПа, растягиваю-

Таблица 1. Компоненты тензора остаточных механических напряжений 1-го рода σ_{ij} в нагартованном образце сплава Э110 по данным экспериментов на дифрактометре СКАТ и других нейтронных дифрактометрах [124]

Дифрактометр	σ ₁₁ , ΜΠa	σ ₃₃ , МПа	σ ₃₁ , МПа	N_i
E7, HZB*	166	0	-43	23
ФДВР, ОИЯИ	136	0	-5	17
СКАТ, ОИЯИ	142	-5	-1	~100

Примечание. N_i соответствует количеству независимых измерений положений дифракционных пиков различных семейств плоскостей {*hkl*} при различных направлениях вектора рассеяния **q** относительно оси образца.

* Измерения на дифрактометре Е7 были сделаны в измеряемом объеме 5 \times 5 \times 5 мм $^3.$

щее напряжение вдоль радиуса заглушки, которое может, например, облегчать диффузию водорода в этом направлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Количественный текстурный анализ приобрел свой современный вид в результате развития метолов измерения, описания и анализа преимущественных ориентациий кристаллитов, составляющих поликристаллы. Несмотря на ряд специфических ограничений, связанных как с экспериментальными методиками, так и с математическими методами описания статистического распределения кристаллитов по ориентациям, он представляет собой мощный инструмент для решения широкого круга задач. Благодаря особенностям дифракции тепловых нейтронов нейтронографический текстурный анализ занимает особую нишу, позволяя вместе с комплементарными методами проводить уникальные исследования на стыке кристаллографии, физики конденсированного состояния, геофизики и материаловедения. В центрах нейтронных исследований для анализа кристаллографических текстур создаются новые светосильные дифрактометры с детекторными системами, перекрывающими большой телесный угол, потенциально способные исследовать изменения текстуры in situ, например, в ходе деформационных процессов или структурных фазовых переходов.

Характеристики функционирующего в ЛНФ ОИЯИ времяпролетного текстурного дифрактометра СКАТ позволяют измерять кристаллографические текстуры объемных образцов с отличным разрешением, получая высококлассные научные результаты. Доступ к дифрактометру СКАТ открыт для заинтересованных исследователей в рамках проводящейся политики пользователей. Автор выражает благодарность А.В. Белушкину и Д.П. Козленко за предложение написать этот обзор; Х.-Р. Венку за предоставленные результаты VPSC-моделирования текстур кварца. Особая благодарность руководству ЛНФ ОИЯИ за организацию доступа к дифрактометру СКАТ; сотрудникам ЛНФ и университетов Киля и Бонна за поддержку и эксплуатацию инструмента. Автор признателен рецензенту за конструктивные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Bunge H.-J.* Texture analysis in materials science. Butterworths, 1982. 593 p.
- 2. *Wenk H.-R.* Preferred orientation in deformed metals and rocks: An introduction to modern texture analysis. Academic Press Inc., 1985. 610 p. https://doi.org/10.1016/C2009-0-21826-5
- 3. *Matthies S., Vinel G.W., Helming K.* Standard distributions in texture analysis. Berlin: Akademie-Verlag, 1987. 442 p.
- 4. Kocks U.F., Tomé C.N., Wenk H.-R. Texture and anisotropy. Cambridge University Press, 1998. 676 p.
- Engler O., Randle V. Introduction to texture analysis. CRC Press, 2010. 456 p. https://doi.org/10.1201/9781420063660
- Wenk H.-R. Neutron diffraction texture analysis // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. V. 63. Neutron Scattering in Earth Sciences / Ed. Wenk H.-R. The Mineralogical Society of America, 2006. P. 399. https://doi.org/10.2138/rmg.2006.63.15
- Wenk H.-R. Texture analysis by advanced diffraction methods // Modern diffraction methods / Eds. Mittemeijer E.J., Welzel U. Wiley-VCH Verlag, 2013. P. 173. https://doi.org/10.1002/9783527649884.ch7
- Brokmeier H.G., Yi S. Textures in engineering materials // Neutrons and synchrotron radiation in engineering materials science / Eds. Staron P. et al. Wiley-VCH Verlag, 2017. P. 55. https://doi.org/10.1002/9783527684489.ch3
- 9. Bunge H.-J. // Textures and Microstructures. 1988. V. 8–9. P. 55. https://doi.org/10.1155/TSM.8-9.55
- Matthies S., Wenk H.-R., Vinel G.W.// J. Appl. Cryst. 1988. V. 21. P. 285. https://doi.org/10.1107/S0021889888000275
- Bunge H.-J. // Textures and Microstructures. 1996. V. 25. P. 71. https://doi.org/10.1155/TSM.25.71
- 12. Иванкина Т.И., Mammuc 3. // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2015. Т. 46. № 3. С. 662. https://doi.org/10.1134/S1063779615030077
- Ullemeyer K., Spalthoff P., Heinitz J. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1998. V. 412. P. 80. https://doi.org/10.1016/S0168-9002(98)00340-4
- Keppler R., Ullemeyer K., Behrmann J.H., Stipp M. // J. Appl. Cryst. 2014. V. 47. P. 1520. https://doi.org/10.1107/S1600576714015830

- Vasin R.N., Kern H., Lokajicek T. et al. // Geophys. J. Int. 2017. V. 209. P. 1. https://doi.org/10.1093/gji/ggw487
- Kestens L.A.I., Pirgazi H. // Mater. Sci. Technol. 2016. V. 32. P. 1303. https://doi.org/10.1080/02670836.2016.1231746
- Chateigner D., Hedegaard C., Wenk H.-R. // J. Struct. Geol. 2000. V. 22. P. 1723. https://doi.org/10.1016/S0191-8141(00)00088-2
- 18. *Roe R.-J.* // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 2024. https://doi.org/10.1063/1.1714396
- 19. *Bunge H.-J.* // Z. Metallk. 1965. V. 56. P. 872. https://doi.org/10.1515/ijmr-1965-561213
- Rodrigues O. // Liouvillés Journ. Math. 1840. V. 5. P. 380.
- 21. *Frank F.C.* // Metall. Trans. A. 1988. V. 19. P. 403. https://doi.org/10.1007/BF02649253
- 22. Heinz A., Neumann P. // Acta Cryst. A. 1991. V. 47. P. 780. https://doi.org/10.1107/S0108767391006864
- 23. *Morawiec A., Pospiech J. //* Textures and Microstructures. 1989. V. 10. P. 211.
- https://doi.org/10.1155/TSM.10.211
 24. *Matthies S., Helming K., Kunze K. //* Phys. Status Solidi. B. 1990. V. 157. P. 71.
- https://doi.org/10.1002/pssb.2221570105
 25. Fundenberger J.-J., Schaeben H., van den Boogaart K.G. // Mater. Sci. Forum. 2005. V. 495–497. P. 289. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.495-497.289
- 26. *Сумин В.В., Васин Р.Н., Папушкин И.В. и др.* // Атомная энергия. 2011. Т. 110. № 2. С. 78.
- Schaeben H. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 2236. https://doi.org/10.1063/1.341694
- Matthies S. // Mater. Sci. Forum. 2005. V. 495–497. P. 331. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.495-

497.331

- 29. *Matthies S.* // Phys. Status Solidi. B. 1980. V. 101. P. K111.
 - https://doi.org/10.1002/pssb.2221010247
- Ivanova T.M., Nikolayev D.I. // Phys. Status Solidi. B. 2001. V. 228. P. 825. https://doi.org/10.1002/1521-3951(200112)228:3%3C825::AID-PSSB825%3E3.0.CO;2-8
- Schaeben H. // Phys. Status Solidi. B. 1997. V. 200. N
 № 2. P. 367. https://doi.org/10.1002/1521-3951(199704)200:2%3C367::AID-PSSB367%3E3.0.CO:2-I
- Pursey H., Cox H.L. // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 1954. V. 45 (362). P. 295. https://doi.org/10.1080/14786440308520452
- 33. Виглин А.С. // ФТТ. 1960. Т. 2. № 10. С. 2463.
- 34. *Williams R.O.* // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 4329. https://doi.org/10.1063/1.1656969
- 35. Imhof J. // Z. Metallk. 1977. V. 68. P. 38.
- 36. Imhof J. // Textures and Microstructures. 1982. V. 5. P. 73. https://doi.org/10.1155/TSM.5.73

- 37. *Ruer D., Baro R.* // J. Appl. Cryst. 1977. V. 10. P. 458. https://doi.org/10.1107/S002188987701396X
- Matthies S., Vinel G. // Phys. Status Solidi. B. 1982.
 V. 112. P. K111. https://doi.org/10.1002/pssb.2221120254
- 39. Matthies S. // Mater. Sci. Forum. 2002. V. 408–412.
 P. 95. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.408-412.95
- 40. *Pawlik K., Pospiech J., Lücke K. //* Textures and Microstructures. 1991. V. 14–18. P. 25. https://doi.org/10.1155/TSM.14-18.25
- 41. Schaeben H. // Phys. Status Solidi B. 1988. V. 148. P. 63. https://doi.org/10.1002/pssb.2221480104
- Helming K. // Mater. Sci. Forum. 1998. V. 273–275. P. 125. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.273-275.125
- 43. Matthies S. // Phys. Status Solidi. B. 1979. V. 92. P. K135. https://doi.org/10.1002/pssb.2220920254
- 44. *Matthies S., Helming K.* // Phys. Status Solidi. B. 1982. V. 113. P. 569. https://doi.org/10.1002/pssb.2221130221
- 45. *Matthis S., Esling C.* // Textures and Microstructures. 1998. V. 30. P. 207. https://doi.org/10.1155/TSM.30.207
- 46. Лукин Л.И., Чернышев В.Ф., Кушнарев И.П. Микроструктурный анализ. М.: Наука, 1965. 124 с.
- 47. Adams B.L., Dingley D.J., Kunze K. et al. // Mater. Sci. Forum. 1994. V. 157–162. P. 31. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.157-162.31
- Davies P., Kockelmann W., Wynne B. et al. // Meas. Sci. Technol. 2008. V. 19(3). 034002. https://doi.org/10.1088/0957-0233/19/3/034002
- 49. Engler O. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 1147. https://doi.org/10.1107/S0021889809041685
- Wenk H.-R., Bunge H.J., Jansen E. et al. // Tectonophysics. 1986. V. 126. P. 271. https://doi.org/10.1016/0040-1951(86)90233-7
- Wenk H.-R., Yu R., Vogel S. et al. // Minerals. 2019.
 V. 9. № 5. 277. https://doi.org/10.3390/min9050277
- Soda Y., Wenk H.-R. // Tectonophysics. 2014. V. 615– 616. P. 199.
- https://doi.org/10.1016/j.tecto.2013.12.016
 53. Ullemeyer K., Braun G., Dahms M. et al. // J. Struct. Geol. 2000. V. 22. P. 1541.
- https://doi.org/10.1016/S0191-8141(00)00103-6
- 54. Wenk H.R., Pawlik K., Pospiech J. et al. // Textures and Microstructures. 1994. V. 22. P. 233. https://doi.org/10.1155/TSM.22.233
- Bacroix B., Chauveau T., Gargano P. et al. // Mater. Sci. Forum. 1994. V. 157-162. P. 301. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.157-162.301
- 56. Raabe D., Lücke K. // Phys. Status Solidi. B. 1993. V. 180. P. 59. https://doi.org/10.1002/pssb.2221800103

- 57. Lutterotti L., Matthies S., Wenk H.-R. et al. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. P. 594. https://doi.org/10.1063/1.364220
- Wenk H.-R., Matthies S., Donovan J. et al. // J. Appl. Cryst. 1998. V. 31. P. 262. https://doi.org/10.1107/S002188989700811X
- Beausir B., Fundenberger J.-J. Analysis Tools for Electron and X-ray diffraction, ATEX software, www.atex-software.eu, Université de Lorraine Metz, 2017.
- 60. *Pawlik K., Ozga P. //* Goettinger Arbeiten zur Geologie und Palaeontologie. 1999. № Sb4. P. 146.
- Bachmann F., Hielscher R., Schaeben H. // Solid State Phenomena. 2010. V. 160. P. 63. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.160.63
- Kallend J.S., Kocks U.F., Rollett A.D. et al. // Textures and Microstructures. 1991. V. 14–18. P. 1203. https://doi.org/10.1155/TSM.14-18.1203
- Salzmann I., Resel R. // J. Appl. Cryst. 2004. V. 37. P. 1029. https://doi.org/10.1107/S002188980402165X
- 64. Bunge H.J. // Textures and Microstructures. 1989. V. 10. P. 265. https://doi.org/10.1155/TSM.10.265
- Birsan M., Szpunar J.A., Tun Z. et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 6412. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.6412
- Zink U., Brokmeier H.-G., Bunge H. // Physica B. 1997. V. 234–236. P. 980.
- https://doi.org/10.1016/S0921-4526(96)01231-8
 67. *Artioli G.* // Appl. Phys. A. 2007. V. 89. P. 899. https://doi.org/10.1007/s00339-007-4215-2
- Leever S., Visser D., Kockelmann W. et al. // Physica B. 2006. V. 385–386. P. 542. https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.355
- 69. Brockhouse B.N. // Can. J. Phys. 1953. V. 31. P. 339. https://doi.org/10.1139/p53-033
- Feldmann K., Betzl M., Andreeff A. et al. // Texture of Crystalline Solids. 1980. V. 4. P. 1. https://doi.org/10.1155/TSM.4.1
- Wenk H.-R., Vergamini P.J., Larson A.C. // Textures and Microstructures. 1988. V. 8–9. P. 443. https://doi.org/10.1155/TSM.8-9.443
- 72. Аксенов В.Л., Балагуров А.М. // Успехи физ. наук. 1996. Т. 166. № 9. С. 955. https://doi.org/10.3367/UFNr.0166.199609e.0955
- Булавин М.В., Васин Р.Н., Куликов С.А. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2016. №7. С. 3. https://doi.org/10.1134/S1027451016030071
- 74. Wenk H.-R., Lutterotti L., Vogel S. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2003. V. 515. P. 575. https://doi.org/10.1016/j.nima.2003.05.001
- 75. Wenk H.-R., Lutterotti L., Vogel S.C. // Powder Diffr. 2010. V. 25. № 3. P. 283. https://doi.org/10.1154/1.3479004
- Ishigaki T., Hoshikawa A., Yonemura M. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 600. P. 189. https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.11.137

- 77. Onuki Y., Hoshikawa A., Sato S. et al. // J. Appl. Cryst. 2016. V. 49. P. 1579. https://doi.org/10.1107/S160057671601164X
- Hannon A.C. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2005. V. 551. P. 88. https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.07.053
- 79. Conrad H., Brückel T., Schäfer W. et al. // J. Appl. Cryst. 2008. V. 41. P. 836. https://doi.org/10.1107/S0021889808022905
- Fenske J., Rouijaa M., Šaroun J. et al. // J. Phys.: Conference Series. 2016. V. 746. 012009. https://doi.org/10.1088/1742-6596/746/1/012009
- 81. *Rietveld H.M.* // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. P. 65. https://doi.org/10.1107/S0021889869006558
- 82. *Larson A.C., Von Dreele R.B.* General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2004.
- Никитин А.Н., Иванкина Т.И., Уллемайер К. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 5. С. 859. https://doi.org/10.1134/S1063774508050155
- Wenk H.-R., Vasin R.N., Kern H. et al. // Tectonophysics. 2012. V. 570–571. P. 123. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2012.06.023
- Keppler R., Stipp M., Behrmann J.H. et al. // J. Struct. Geol. 2016. V. 82. P. 60. https://doi.org/10.1016/j.jsg.2015.11.006
- Kossak-Glowczewski J., Froitzheim N., Nagel T. et al. // Swiss J. Geosci. 2017 V. 110. P. 677. https://doi.org/10.1007/s00015-017-0270-7
- 87. *Никитин А.Н., Иванкина Т.И.* // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2004. Т. 35. № 2. С. 347.
- 88. Лобанов К.В., Казанский В.И., Кузнецов А.В. и др. // Петрология. 2002. Т. 10. № 1. С. 30.
- 89. Иванкина Т.И., Никитин А.Н., Замятина Н.В. и др. // Физика Земли. 2004. № 4. С. 74.
- 90. Никитин А.Н., Иванкина Т.И., Уллемайер К. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 5. С. 867. https://doi.org/10.1134/S1063774508050167
- 91. Müller A., Leiss B., Ullemeyer K. et al. // Int. J. Earth. Sci. 2011. V. 100. P. 1515. https://doi.org/10.1007/s00531-010-0590-6
- 92. Никитин А.Н., Иванкина Т.И., Уллемайер К. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 5. С. 876. https://doi.org/10.1134/S1063774508050179
- 93. Rahl J.M., McGrew A.J., Fox J.A. et al. // Geology. 2018. V. 46. P. 195. https://doi.org/10.1130/G39588.1
- 94. Law R.D. // J. Struct. Geol. 2014. V. 66. P. 129. https://doi.org/10.1016/j.jsg.2014.05.023
- 95. Lebensohn R., Tomé C.A. // Acta Metall. Mater. 1993. V. 41. P. 2611.

https://doi.org/10.1016/0956-7151(93)90130-K

- 96. *Sander B.* Gefügekunde der Gesteine. Vienna: Springer, 1930. 354 p.
- 97. Schmid S.M., Casey M. Complete fabric analysis of some commonly observed quartz c-axis patterns // Mineral and Rock Deformation / Eds. Hobbs B., Heard H. 1986. V. 36. P. 263. https://doi.org/10.1029/GM036p0263

- Law R.D. // Geological Society. London, Special Publications. 1990. V. 54. P. 335. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1990.054.01.30
- Helmstaedt H., Anderson O.L., Gavasci A.T. // J. Geophys. Res. 1972. V. 77. P. 4350. https://doi.org/10.1029/JB077i023p04350
- 100. Ben Ismail W., Mainprice D. // Tectonophysics. 1998.
 V. 296. P. 145. https://doi.org/10.1016/S0040-1951(98)00141-3
- 101. Satsukawa T., Ildefonse B., Mainprice D. et al. // Solid Earth. 2013. V. 4. P. 511. https://doi.org/10.5194/se-4-511-2013
- 102. Rafailov G., Caspi E.N., Hielsher R. et al. // J. Appl. Cryst. 2020. V. 53. P. 540. https://doi.org/10.1107/S1600576719014742
- 103. Никитин А.Н., Иванкина Т.И., Буриличев Д.Е. и др. // Физика Земли. 2001. № 1. С. 64.
- 104. Nikitin A.N., Ivankina T.I., Ullemeyer K. et al. // Физика Земли. 2001. № 1. С. 41.
- 105. Keppler R., Ullemeyer K., Behrmann J.H. et al. // Tectonophysics. 2015. V. 647. P. 89. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2015.02.011
- 106. Keppler R., Behrmann J.H., Stipp M. // J. Geophys. Res.: Solid Earth. 2017. V. 122. P. 5306. https://doi.org/10.1002/2017JB014181
- 107. Ivankina T.I., Zel I.Y., Lokajicek T. et al. // Tectonophysics. 2017. V. 712–713. P. 82. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2017.05.005
- 108. Ullemeyer K., Lokajíček T., Vasin R.N. et al. // Phys. Earth Planet. Inter. 2018. V. 275. P. 32. https://doi.org/10.1016/j.pepi.2018.01.001
- 109. Kern H., Ivankina T.I., Nikitin A.N. et al. // Tectonophysics. 2008. V. 457. P. 143. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2008.06.015
- 110. Lokajicek T., Lukas P., Nikitin A.N. et al. // Carbon. 2011. V. 49. P. 1374. https://doi.org/10.1016/i.carbon.2010.12.003
- 111. *Matthies S.* // J. Appl. Cryst. 2012. V. 45. P. 1.
- https://doi.org/10.1107/S002188981104338X
- 112. Voigt W. Theoretische Studien über die Elasticitätsverhältnisse der Krystalle. Göttingen, Dieterichsche Verlags-Buchhandlung, 1887. 100 p.
- 113. *Reuss A.* // Z. Angew. Math. Mech. 1929. V. 9. P. 49. https://doi.org/10.1002/zamm.19290090104
- 114. *Hill R.* // Proc. Phys. Soc. A. 1952. V. 65. P. 349. https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307

- 115. Matthies S., Humbert M. // J. Appl. Cryst. 1995. V. 28. P. 254. https://doi.org/10.1107/S0021889894009623
- 116. Matthies S. // Solid State Phenomena. 2010. V. 160. P. 87. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.160.87
- 117. Vasin R.N., Wenk H.-R., Kanitpanyacharoen W. et al. // J. Geophys. Res.: Solid Earth. 2013. V. 118. P. 3931. https://doi.org/10.1002/jgrb.50259
- 118. *Christensen N.I.* // J. Geophys. Res. 1974. V. 79. P. 407. https://doi.org/10.1029/JB079i002p00407
- 119. Vasin R.N., Lebensohn R.A., Matthies S. et al. // Geophysics. 2014. V. 79. P. D433. https://doi.org/10.1190/geo2014-0148.1
- 120. Kanitpanyacharoen W., Vasin R., Wenk H.-R. et al. // Geophysics. 2015. V. 80. P. C9. https://doi.org/10.1190/geo2014-0236.1
- 121. Lychagina T., Nikolayev D., Sanin A. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2015. V. 82. № 1. 012107. https://doi.org/10.1088/1757-899X/82/1/012107
- 122. Бокучава Г.Д., Васин Р.Н., Папушкин И.В. // Поверхность. Рентген., синхр. и нейтр. исследования. 2015. № 5. С. 3. https://doi.org/10.1134/S1027451015030039
- 123. Nikolayev D., Lychagina T., Pakhnevich A. // SN Appl. Sci. 2019. V. 1. 344. https://doi.org/10.1007/s42452-019-0355-1
- 124. Sumin V.V., Papushkin I.V., Vasin R.N. et al. // J. Nucl. Mater. 2012. V. 421. P. 64. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.11.053
- 125. Malamud F, Moya Riffo A., Vicente Alvarez M.A. et al. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 510. P. 524. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.08.003
- 126. Noyan I.C., Cohen J.B. Residual stress Measurement by diffraction and interpretation. New York: Springer-Verlag, 1987. 276 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9570-6
- 127. Hauk V. Structural and residual stress analysis by nondestructive methods. Elsevier B.V., 1997. 640 p. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-82476-9.X5000-2
- 128. Matthies S., Priesmeyer H.G., Daymond M.R. // J. Appl. Cryst. 2001. V. 34. P. 585. https://doi.org/10.1107/S0021889801010482
- 129. Gnäupel-Herold T., Creuziger A.A., Iadicola M. // J. Appl. Cryst. 2012. V. 45. P. 197. https://doi.org/10.1107/S0021889812002221
- 130. Lutterotti L., Chateigner D., Ferrari S. et al. // Thin Solid Films. 2004. V. 450. P. 34. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.10.150

——— ОБЗОРЫ ——

УДК 538.9

ИЗУЧЕНИЕ СПИН-ВОЛНОВОЙ ДИНАМИКИ АМОРФНЫХ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ И ГЕЛИМАГНЕТИКОВ СО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ДЗЯЛОШИНСКОГО–МОРИЯ

© 2022 г. С. В. Григорьев^{1,2,*}, Е. В. Алтынбаев^{1,3}, К. А. Пшеничный^{1,2,3}

¹ Петербургский институт ядерной физики НИЦ "Курчатовский институт", Гатчина, Санкт-Петербург, Россия ² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³ Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Троицк, Москва, Россия

*E-mail: grigoryev_sv@pnpi.nrcki.ru Поступила в редакцию 17.06.2020 г. После доработки 17.06.2020 г. Принята к публикации 29.07.2020 г.

Метод "косой" динамики, разработанный для изучения спиновых волн в ферромагнетиках, предложен и реализован в Ленинградском институте ядерной физики в середине 1980-х годов в Гатчине. Метод основан на анализе лево-правой асимметрии в магнитном рассеянии поляризованных нейтронов, возникающей в случае, когда направление намагниченности в образце наклонено по отношению к волновому вектору падающего пучка. Рассеяние нейтронов на спиновых волнах сконцентрировано внутри конуса, ограниченного критическим углом – углом отсечки, который равен отношению массы магнона к массе нейтрона. Измеряя это отношение, находят массу магнона и константу жесткости спиновых волн в ферромагнитном материале. Эксперименты по измерению жесткости спиновых волн в ферромагнитном материале. Эксперименты по измерению жесткости спиновых волн в ферромагнитном материале. Эксперименты по измерению жесткости спиновых волн в нейтронов показали наличие квадратичного закона дисперсии, смещенного в направлении поля на величину волнового вектора спирали: $\epsilon_a = A(\mathbf{q} - \mathbf{k})^2 - g\mu_B(H - H_{C2})$.

ного в направлении поля на величину волнового вектора спирали: $\epsilon_q = A(\mathbf{q} - \mathbf{k})^2 - g\mu_B(H - H_{C2})$. Измерена величина жесткости спиновых волн в зависимости от температуры для бинарных и квазибинарных соединений: MnSi, Mn_{1-x}Fe_xSi, FeGe, Mn_{1-x}Fe_xGe, Fe_{1-x}Co_xSi, Cu₂OSeO₃.

DOI: 10.31857/S0023476122010052

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Малоугловое рассеяние поляризованных нейтронов на спиновых волнах в ферромагнетиках

1.1. Кинематика рассеяния: как измерить массу магнона

1.2. Поляризованные нейтроны и киральность спиновых волн

1.3. Методика измерения и обработки полученных данных

1.4. Жесткость спиновых волн в ферромагнитных аморфных материалах и поликристаллических сплавах

2. Малоугловое рассеяние нейтронов на спиновых волнах в геликоидальных магнетиках со взаимодействием Дзялошинского-Мория

2.1. Влияние ДМ-взаимодействия на кинематику рассеяния нейтронов

2.2. Методика измерения и обработки полученных данных 2.3. Жесткость спиновых волн в гелимагнетиках и проверка теории Бака-Йенсена

Заключение

введение

Измерение фононных и магнонных спектров с использованием трехосных и времяпролетных спектрометров нейтронов стало рутинной работой нейтронных центров. За последнее время появилось несколько книг, посвященных методам нейтронной спектроскопии и исследованиям возбуждений в кристаллах с использованием этих методов [1–4].

Менее известен способ измерения основной константы спиновой динамики ферромагнетиков, жесткости спиновых волн, предложенный и реализованный в Ленинградском институте ядерной физики в середине 1980-х годов [5–7]. Измерения константы спин-волновой жесткости *А* (коэффициента в дисперсионном соотношении для ферромагнетиков $E = Aq^2$) проводились методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов (**МУРН**). Метод основан на анализе лево-правой асимметрии в магнитном рассеянии поляризованных нейтронов, возникающей в случае, когда направление намагниченности в образце наклонено по отношению к волновому вектору падающего пучка.

Известно, что в случае квадратичной дисперсии спин-волновое рассеяние нейтронов сконцентрировано в узком конусе с максимальным углом θ_C , который зависит от магнитного поля и однозначно связан с жесткостью спиновых волн *A* [8, 9].

Поскольку в экспериментах методом МУРН использовалась наклонная (по отношению к оси падающего пучка) геометрия магнитного поля, то он был назван методом наклонной геометрии. Метод успешно применялся для исследования спиновых волн в аморфных ферромагнетиках [6, 7] и поликристаллических инварных сплавах: железо-никелевом $Fe_{65}Ni_{35}$ [10, 11] и железо-платиновом $Fe_{75}Pt_{25}$ [12], а также в образце монокристалла Ni–Mn–Ga [12, 13].

Интересное развитие эта методика недавно получила при измерении жескости спиновых волн в геликоидальных магнетиках со взаимодействием Дзялошинского-Мория (ДМ). Как показано в [14], даже в полностью поляризованном состоянии присутствие ДМ-взаимодействия приводит к киральности спиновых волн и асимметричному сдвигу кривой дисперсии в направлении магнитного поля на величину, равную волновому вектору спирали: $\epsilon_k = A(\mathbf{k} - \mathbf{k}_S)^2 - g\mu_B(H - H_{C2})$, где \mathbf{k}_S – волновой вектор спиновой спирали, а H_{C2} – критическое поле перехода из геликоидального состояния в ферромагнитное, поляризованное магнитным полем.

В таких системах магноны, распространяющиеся параллельно и антипараллельно внешнему магнитному полю, имеют различный характер. Это явление названо магнитохиральной невзаимностью распространяющихся магнонов, причем знак их невзаимности зависит от киральности магнитной системы [15, 16]. Именно благодаря высокому импульсному разрешению метода МУРН удалось экспериментально показать необычный вид дисперсионного соотношения и измерить величину и температурную зависимость жесткости спиновых волн для целого ряда соединений: MnSi [14], $Mn_xFe_{1-x}Si$ [17], $Fe_xCo_{1-x}Si$ [18, 19], Cu_2OSeO_3 [20].

В настоящей работе кратко изложим теоретические основы метода и представим обзор экспериментальных результатов, полученных с его помощью.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

1. МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ НЕЙТРОНОВ НА СПИНОВЫХ ВОЛНАХ В ФЕРРОМАГНЕТИКАХ

Рассмотрим задачу неупругого рассеяния нейтрона с импульсом \mathbf{k}_i , рассеянного на спиновой волне, подчиняющейся закону дисперсии E_q . После рассеяния нейтрон изменит как направление, так и величину импульса \mathbf{k}_f . Однако характеристики нейтрона после рассеяния не могут быть произвольными, они жестко связаны с дисперсией спиновых волн исследуемой системы, поскольку совокупные энергия и импульс двух сталкивающихся частиц (нейтрона и магнона) должны сохраняться. В пределе МУР, когда модуль вектора рассеяния равен $|\mathbf{q}| = |\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f| \ll |\mathbf{k}_i|, |\mathbf{k}_f|$, компоненты переданного импульса нейтрона можно представить в виде [5, 11]:

$$\begin{cases} q_x = k_i \theta_x, \\ q_y = k_i \theta_y, \\ q_z = k_i \hbar \omega / 2E_n, \end{cases}$$
(1)

где E_n — энергия падающего нейтрона. В этой системе уравнений *x*- и *y*-компоненты вектора **q** описывают упругое рассеяние, а *z*-компонента — неупругое.

В случае рассеяния нейтронов на спиновых волнах в ферромагнетике дисперсионное соотношение имеет вид

$$E_q = Aq^2, (2)$$

где A — жесткость спиновых волн ферромагнетика, а q и E_q — импульс и энергия спиновой волны. Для простоты пренебрежем пока щелью, наводимой магнитным полем. Учитывая закон сохранения импульса и подставляя разложенные компоненты вектора переданного импульса **q** из выражения (1) в дисперсионное соотношение (2), получим

$$E_q = Ak_i^2 \left\{ \theta^2 + \left(\frac{\hbar\omega}{2E_n}\right)^2 \right\},\tag{3}$$

где $\theta^2 = \theta_x^2 + \theta_y^2$. Принимая во внимание закон сохранения энергии для поглощения и возбуждения магнонами нейтронов $\omega - E_q = 0$ и $\omega + E_q = 0$ и делая замену $\tilde{\omega} = \hbar \omega/2E_n$, из (3) получим уравнения:

$$Ak_i^2 \tilde{\omega}^2 - 2E_n \tilde{\omega} + Ak_i^2 \theta_0^2 = 0,$$

$$Ak_i^2 \tilde{\omega}^2 + 2E_n \tilde{\omega} + Ak_i^2 \theta_0^2 = 0,$$
(4)

корни которых можно представить в виде:

$$\begin{split} \tilde{\omega}_{1} &= -\frac{E_{n}}{Ak_{i}^{2}} - \sqrt{\frac{E_{n}^{2}}{A^{2}k_{i}^{4}}} - \theta^{2}, \\ \tilde{\omega}_{2} &= -\frac{E_{n}}{Ak_{i}^{2}} + \sqrt{\frac{E_{n}^{2}}{A^{2}k_{i}^{4}}} - \theta^{2}, \\ \tilde{\omega}_{3} &= \frac{E_{n}}{Ak_{i}^{2}} - \sqrt{\frac{E_{n}^{2}}{A^{2}k_{i}^{4}}} - \theta^{2}, \\ \tilde{\omega}_{4} &= \frac{E_{n}}{Ak_{i}^{2}} + \sqrt{\frac{E_{n}^{2}}{A^{2}k_{i}^{4}}} - \theta^{2}. \end{split}$$
(5)

1.1. Кинематика рассеяния: как измерить массу магнона

Уравнения (4) можно представить в виде канонических уравнений двух сфер:

$$\begin{aligned} \left(\widetilde{\omega} - \theta_0 \right)^2 + \theta^2 &= \theta_0^2, \\ \left(\widetilde{\omega} + \theta_0 \right)^2 + \theta^2 &= \theta_0^2, \end{aligned} \tag{6}$$

где $\theta_0 = \frac{m_m}{m_n}, m_m = \frac{\hbar^2}{2A} - эффективная масса магно-$

на, а m_n — масса нейтрона. Уравнения (6) удобно представить графически (рис. 1) в пространстве переданных импульсов и энергий нейтрона ($k_i \theta, \tilde{\omega}$) в виде двух сфер с радиусом θ_0 , сдвинутых на величину θ_0 вдоль оси $\tilde{\omega}$ в положительном и отрицательном направлениях [9].

1.2. Поляризованные нейтроны и киральность спиновых волн

Поскольку метод МУРН является интегральным по энергии ω, то для получения поляризационно-зависящей части интенсивности рассеяния необходимо взять интеграл следующего вида [5, 11]:

$$\Delta I = 2k_{\rm B}T \int \frac{(\hat{\mathbf{q}}\hat{\mathbf{m}})}{\omega} [\delta(\omega - E_q) + \delta(\omega + E_q)] d\omega, \quad (7)$$

где ($\hat{q}\hat{m}$) — геометрический фактор рассеяния нейтронов, а \hat{m} — единичный вектор, направленный вдоль намагниченности образца. Далее согласно [11] для поляризации нейтронов, направленной под углом α к падающему пучку нейтронов, можно получить аналитическое выражение для зависящего от поляризации сечения рассеяния нейтронов:

$$\Delta I = \sin(2\alpha) \frac{2k_{\rm B}T}{E_n} \frac{\theta_x |\theta_0|}{\theta_0^2 \sqrt{\theta_0^2 - \theta^2}}.$$
(8)

Без потери общности рассмотрения можно учесть влияние магнитного поля на дисперсию спиновых волн: $E_q = Aq^2 + g\mu_B H$. В этом случае кри-



Рис. 1. Кинематическая схема рассеяния поляризованных нейтронов на спиновых волнах в ферромагнетике.

тический угол зависит от магнитного поля: $\theta_C^2 = \theta_0^2 - \theta_0 \frac{g\mu_B H}{E_r}.$

Изображенная на рис. 1 кинематическая схема рассеяния поясняет суть происходящего. При интегрировании по энергии сферы следует спроецировать на плоскость (θ_x , θ_y) с учетом геометрического фактора ($\hat{\mathbf{q}}\hat{\mathbf{m}}$) (7). На рис. 2 показаны результирующие двумерные карты поляризационно-зависящей части рассеяния нейтронов, полученные из выражения (8) для трех значений приложенного магнитного поля: B = 10, 50 и 100 мTл, где $B = \mu_0 H$, а на рис. 3 представлены зависимости интенсивности (8) от угла рассеяния θ_x для магнитных полей B = 10, 250 и 500 мTл.

Из рис. 2 видно, что картина рассеяния представляет собой круг с четко очерченной границей при $\theta = \theta_C$, а из рис. 3 – что угол отсечки θ_C плавно уменьшается с ростом поля так, что его квадрат θ_C^2 линейно зависит от поля. Рассеяние исчезает при $\theta_C = 0$, т.е. при напряженности поля $g\mu_B H = E_n \theta_0$. В малых полях наблюдается особенность в области малых углов θ . Эта особенность подавляется с ростом поля как $1/\theta^2 + g\mu_B \frac{H}{E_n}$. Отметим, что влияние магнитного поля на картину рассеяния сводится к быстрому (как $1/H^2$) спаданию интенсивности рассеяния при малых углах рассеяния θ , в то время как угол отсечки θ_C медленно уменьшается с ростом поля пропорционально $\sqrt{\theta_0 - g\mu_B H/E_n}$.



Рис. 2. Двумерная карта поляризационно-зависящей части рассеяния поляризованных нейтронов с длиной волны $\lambda = 5.1$ Å на магнонах в ферромагнетике при A = 100 мэВ Å² в магнитном поле *B*, равном 10 (a), 50 (б) и 100 мТл (в).

1.3. Методика измерения и обработки полученных данных

Методика измерения спин-волновой жесткости ферромагнетиков заключается в использовании поляризационно-зависимой части (киральный канал) рассеяния поляризованных нейтронов для выделения исключительно рассеяния на спиновых волнах в ферромагнетике, вычитая при этом фон как от ядерного рассеяния, так и от падающего нейтронного пучка. Для измерения необходимо подготовить образец таким образом,



Рис. 3. Зависимость разности интенсивности рассеяния поляризованных нейтронов на магнонах в ферромагнетике от угла рассеяния при различных приложенных магнитных полях: $\theta_C = 20$ мрад при 10 мТл, $\theta_C = 15$ мрад при 250 мТл и $\theta_C = 6.8$ мрад при 500 мТл.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

чтобы количества измеряемого материала хватало для получения достаточной интенсивности для набора статистически разрешимого сигнала [22]. Интенсивность $I(\mathbf{P}_0, \mathbf{Q})$ измеряется в зависимости от угла рассеяния с поляризацией падающих нейтронов по или против направления поля при разных значениях поля и разных температурах. Таким образом получают набор "карт интенсивности", из которых методом азимутального усреднения левой и правой частей карты и последующей аппроксимации ступенчатой функцией находят значение угла отсечки θ_C . Имея набор зависимостей $\theta_C(H,T)$, можно получить значение спин-волновой жесткости для каждой измеренной температуры.

1.4. Жесткость спиновых волн в ферромагнитных аморфных материалах и поликристаллических сплавах

При помощи метода, основанного на эффекте асимметрии МУРН, в 1986 г. впервые была измерена спин-волновая жесткость в аморфных ферромагнитных материалах $Fe_{50}Ni_{22}Cr_{10}P_{18}$ и $Fe_{48}Ni_{34}P_{18}$ в критической области вблизи температуры Кюри [5]. В эксперименте использовались образцы размером $1 \times 10 \times 50$ мм³, приготовленные из отрезков ленты толщиной 30 мкм. Измерения проводились на пучке поляризованных нейтронов "Вектор" на реакторе ВВР-М с длиной волны λ = = 8.8 Å. В результате была получена температурная зависимость спин-волновой жесткости, из которой был экспериментально определен критический индекс спин-волновой жесткости х. Для соединения $Fe_{50}Ni_{22}Cr_{10}P_{18}$ он составил x = $= 0.36 \pm 0.025$, а для $Fe_{48}Ni_{34}P_{18}$ получили x = $= 0.31 \pm 0.02$.

В [6] при помощи МУРН с высокой точностью была исследована спин-волновая динамика в

аморфном соединении $Fe_{50}Ni_{22}Cr_{10}P_{18}$. В качестве образца использовалась стопка из 40 лент длиной 50 мм, шириной 10 мм и толщиной 30 мкм. Эксперимент проводили на установке малоуглового рассеяния нейтронов SANS-2 на реакторе FRG-1 в Гестахте (Германия), использовались поляризованные нейтроны с длинной волны 5.25 и 9.6 Å. Рассеяние нейтронов измерялось при комнатной температуре, которая заметно меньше критической температуры Кюри $T_C = 335$ К. Магнитное поле прикладывалось вдоль лент в диапазоне $30 \le \mu_0 H \le 300$ мТл под углом к падающему пучку в 45°. Из анализа данных получили набор параметров, характеризующих спиновые волны, т.е. жесткость, затухание и напряженность внутреннего поля. Показано сильное влияние диполь-дипольного взаимодействия на поведение спиновых волн при малых импульсах.

В [10, 11] представлены результаты измерения спин-волновой жесткости в классическом инварном сплаве Fe₆₅Ni₃₅. Эксперимент МУРН проводился на установке SANS-2 на реакторе FRG-1 в Гестахте (Германия). Поляризация составляла $P_0 = 0.9$ при длине волны $\lambda = 5.6$ Å. Сплав Fe₆₅Ni₃₅ изучали в широком температурном интервале ниже критической температуры $T_C = 485$ К в диапазоне магнитного поля 0.05-0.25 Тл. Показано, что спин-волновое рассеяние сконцентрировано в узком конусе внутри критического угла θ_{C} , который зависит от магнитного поля как $\theta_{C}^{2}(H) = \theta_{0}^{2} - \theta_{0}g\mu_{B}H/E_{n}$, где θ_{0} – значение угла отсечки в нулевом поле. В окрестности критического угла θ_C теоретически предсказываемый резкий обрыв интенсивности размыт спин-волновым затуханием. Постоянная жесткости спиновой волны была получена сравнением антисимметричного вклада в рассеяние с модельной функцией. Величина спин-волновой жесткости А уменьшается с ростом температуры. Установлено [11], что температурная зависимость хорошо аппроксимируется выражением $A = A_0 |\tau|^x$, где $\tau = 1 - T/T_C > 0.1$, $x = 0.48 \pm 0.01$ и $A_0 = 137 \pm 3$ мэВ Å². Полученное значение *x* близко к предсказаниям теории среднего поля x = 0.5. Удивительным является тот факт, что спиновую жесткость можно шкалировать на критическую температуру не только в критической области, но и во всем температурном диапазоне ниже T_{C} . Это может быть связано с близостью магнитной системы инварных сплавов к магнитному переходу порядок-беспорядок по концентрации х. Действительно, критическая температура перехода парамагнетик – ферромагнетик T_C инварных сплавов Fe_xNi_{1-x} стремительно падает с ростом концентрации Fe от $T_C = 600$ K при x = 0.6 до $T_C = 0$ при $x \approx 0.75$. Причиной нестабильности ферромагнитной структуры, возможно, следует признать конкуренцию взаимодействий ферромагнитного обменного взаимодействия между атомами никеля и между атомами никеля и железа; антиферромагнитного или неколлинеарного (типа ДМ) обменного взаимодействия, появляющегося с ростом числа связей между атомами железа. Такого вида переходы часто наблюдаются в сплавах переходных металлов.

В [12] представлены результаты измерения спин-волновой жесткости другого инварного сплава состава Fe75Pt25. Образец представлял собой "таблетку" диаметром 12 мм и толщиной 1 мм. Состав был гомогенизирован в течение 100 ч при температуре 1100°С. После быстрого охлаждения образец отжигался при 600°С в течение 100 ч. Степень порядка, оцененная из величины критической температуры ($T_c = 400$ K), достигала 70%. Эксперимент МУРН также проводился на дифрактометре SANS-2 реактора FRG-1 в Гестахте (Германия). Поляризация падающего пучка составляла $P_0 = 0.95$ при длине волны $\lambda = 0.58$ нм. Спиновую динамику сплава изучали в диапазоне температур от 300 до 400 К. Магнитное поле величиной от 1 до 230 мТл прикладывали под углом 45° к падающему пучку. В результате была получена зависимость спин-волновой жесткости от температуры A(T), которая уменьшается от 54 до 25 мэВ $Å^2$ с ростом температуры от 300 до 400 К.

В [13, 21] исследованы мезоскопическая структура и магнитная динамика в сплаве Гейслера Ni_{49.1}Mn_{29.4}Ga_{21.5} методом МУРН в диапазоне температур от 15 до 400 К. Образцы характеризуются температурами фазового перехода ферромагнитной фазы $T_C = 347$ К и мартенситного перехода при $T_m = 306$ К. Эксперименты МУРН проводились на установке ВЕКТОР (реактор ВВР-М, Гатчина) на длине волны $\lambda = 9.2$ Å ($\Delta\lambda/\lambda = 0.25$). В результате были получены следующие выводы: все наблюдаемые структурные фазовые переходы идут через мезоскопические негомогенные фазы; структурные изменения в сплавах, включая изменения модуляции решетки, сопровождаются изменениями в спиновой динамике.

Методами МУРН и трехосной спектроскопии установлено, что в аустенитной фазе константа спин-волновой жесткости составила $A = 97 \pm 2 \text{ мэВ} \text{Å}^2$, а величина магнонной энергетической щели равна $\Delta E_g = 0.067 \pm 0.02$ мэВ. В тетрагональной фазе, которая была измерена при температуре 220 и 170 К, значения константы спин-волновой жесткости и магнонной щели не показали существенной разницы по сравнению со значениями, полученными в аустенитной фазе. Однако в тетрагональной мартенситной фазе константа спин-волновой жесткости показывает существенное отличие и составляет



Рис. 4. Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов ΔI от угла θ_x .

 $A = 149 \pm 3 \text{ мэВ} \text{ Å}^2$, а значение магнонной щели выросло в 4 раза: $\Delta E_g = 0.24 \pm 0.02 \text{ мэВ}$. Более того, измерения спин-волновой динамики в низкотемпературной мартенситной фазе показывают значения константы спин-волновой жесткости $A = 197 \pm 7 \text{ мэВ} \text{ Å}^2$ и $\Delta E_g = 0.19 \pm 0.03 \text{ мэB}$.

В [22] представлено измерение константы спинволновой жесткости в аморфных ферромагнитных микропроводах. Микропровод представляет собой аморфную жилу соединения Fe77.55Si7.5B15 в стеклянной оболочке [23, 24]. Диаметр жилы 10 мкм, а диаметр всего провода вместе со стеклянной оболочкой 21 мкм. Магнитные микропровода с положительной магнитострикцией имеют доменную структуру типа Ландау–Лифшица, которая состоит в основном из одного большого домена с намагниченностью, ориентированной в осевом направлении. Перемагничивание происходит скачком Баркгаузена, т.е. быстрым распространением вдоль оси микропровода доменной границы, нахоляшейся межлу большим аксиальным и кольцевым доменами. Петля гистерезиса в таком случае имеет прямоугольный вид с коэрцитивной силой, равной 159.15 А/м, а сами микропровода обладают свойством магнитной бистабильности. При перемагничивании микропровода доменная стенка движется по проводу с определенной скоростью, которая заметно меняется в зависимости от температуры прикладываемого магнитного поля [23-25].

Эксперимент МУРН проводили на установке SANS-1 в центре Майер—Лейбница (Мюнхен, Германия). Использовали пучок поляризованных нейтронов с длиной волны λ = 0.6 нм. В качестве

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022



Рис. 5. Зависимость квадрата угла отсечки θ_C^2 от напряженности приложенного магнитного поля.

образца использовали набор из 100 микропроводов длиной 10 мм соединения $Fe_{77.55}Si_{7.5}B_{15}$. Набор микропроводов длинной осью располагали под углом 35° к падающему пучку нейтронов и параллельно нанонитям. Зависимость интенсивности рассеяния от угла рассеяния θ представлена на рис. 4 для разных значений магнитного поля $\mu_0 H = 3.4, \mu_0 H = 12.38$ и $\mu_0 H = 32.0$ мТл при температуре 300 К. Угол отсечки $\theta_C(H)$ получали из экспериментальной зависимости *I* от θ_x , аппроксимируя полученные данные следующей функцией: $1/2 - (1/\pi) \arctan(2[\theta - \theta_C]/\delta)$. Положение угла отсечки θ_C определяется как среднее положение на обрыве arctan-функции, а размытие обрыва δ определяется разрешением установки.

Квадрат угла отсечки θ_C^2 изображен на рис. 5 в зависимости от приложенного магнитного поля при температуре 300 К. В соответствии с квадратичной моделью дисперсии в ферромагнетиках θ_C^2 линейно зависит от магнитного поля:

$$\theta_C^2(H) = \theta_0^2 - \theta_0 (g\mu_B H + \Delta E_g)/2E_n.$$
(9)

В выражении (9) была введена добавка ΔE_g , обусловленная тем, что в ином случае два параметра линейной аппроксимации в (9) приводят к различным значениям величины θ_0 . Для того чтобы избежать противоречия, вводится ненулевое значение энергетической щели ΔE_g [22]. Аппроксимируя экспериментальную зависимость этим выражением, можно с высокой точностью определить значение параметра $\theta_0 = 25(1)$ мрад и $\Delta E_g = 0.048$ мэВ. Величина спин-волновой жесткости при комнатной температуре равна A = 82(3) мэВ Å².

2. МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ НА СПИНОВЫХ ВОЛНАХ В ГЕЛИКОИДАЛЬНЫХ МАГНЕТИКАХ СО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ДЗЯЛОШИНСКОГО-МОРИЯ

Метод измерения спин-волновой жесткости при помощи МУРН [5-7] был успешно применен при измерениях спин-волновой константы в геликоидальных магнетиках с ДМ-взаимодействием, формирующихся в кубических кристаллах без центра инверсии (пр. гр. P2₁3) [14]. Конкуренция между ферромагнитным обменным взаимодействием Ј и антисимметричным ДМ-взаимодействием D приводит к появлению геликоидальной магнитной структуры в соединениях этого типа. Внешнее магнитное поле Н_{С2} требуется для перехода структуры с волновым вектором $\mathbf{k}_{S} = \mathbf{D}/J$ в полностью поляризованное коллинеарное состояние (ферромагнитное состояние). Несмотря на коллинеарное состояние магнитных моментов, присутствие ДМ-взаимодействия приводит к асимметрии закона дисперсии спиновых волн. В этом случае закон дисперсии может быть записан следующим образом [26]:

$$E_q = A(\mathbf{q} - \mathbf{k})^2 - g\mu_{\rm B}(H - H_{C2}), \qquad (10)$$

где *А* — жесткость спиновых волн. Отметим, что ферромагнитное состояние гелимагнетиков оказывается единственным примером системы с возбуждениями, которые описываются асимметричным законом дисперсии.

Метод МУРН успешно применен к наиболее известному представителю геликомагнетиков с ДМ-взаимодействием — MnSi, чтобы подтвердить основные закономерности геликомагнонно-го спектра в ферромагнитном состоянии [14].

Было показано, что из-за асимметричности закона дисперсии сечение рассеяния содержит поляризационно-зависящую часть. Следовательно, рассеяние на спиновых волнах в ферромагнитном состоянии геликомагнетиков может быть экспериментально выделено путем вычитания измеренных интенсивностей рассеяния нейтронов для различной поляризации падающего нейтронного пучка. Неупругое рассеяние нейтронов на магнонах появляется в узком конусе вокруг брэгговского пика при углах рассеяния меньше,

чем $\theta_0 = \hbar^2/2Am_n$, где m_n – масса нейтрона. Значение жесткости спиновых волн и ее температурные зависимости установлены в результате аппроксимации экпериментальных данных и анализа параметров этой аппроксимации [14]. Выводы [14] подтверждены методом трехосной спектрометрии нейтронов [27].

Как было показано позднее, метод применим и для поликристаллов. В [28] методом МУР неполяризованных нейтронов успешно изучена спиновая динамика поликристаллического образца FeGe в диапазоне температур 200–278 К.

Таким образом, была продемонстрирована возможность с помощью МУРН измерять динамику спиновых волн в поликристаллических образцах гелимагнетиков с ДМ-взаимодействием в полностью поляризованном состоянии с приемлемой статистикой за приемлемое время. Метод позволяет измерять спин-волновую жесткость в широком интервале температур и, прежде всего, открывает совершенно новые возможности в исследовании таких соединений, которые могут быть синтезированы только в виде порошка или поликристалла [28, 29]. Для описания этих экспериментальных результатов была разработана аналитическая модель, основанная на дисперсии гелимагнонов (10).

2.1. Влияние ДМ-взаимодействия на кинематику рассеяния нейтронов

ДМ-взаимодействие, приводящее к виду дисперсионного соотношения (10), заметно меняет кинематику рассеяния нейтронов. Подставляя компоненты вектора рассеяния (1) в дисперсионное выражение для геликоидального магнетика с ДМ-взаимодействием (10) при условии, что прикладываемое поле **H** направлено вдоль оси θ_x , получим два квадратных уравнения:

$$Ak_{i}^{2}\tilde{\omega} - 2E_{n}\tilde{\omega} + A\{k_{i}^{2}\theta^{2} - 2k_{i}k_{S}\theta_{x} + k_{S}^{2}\} + g\mu_{B}(H - H_{C2}) = 0,$$

$$Ak_{i}^{2}\tilde{\omega} + 2E_{n}\tilde{\omega} + A\{k_{i}^{2}\theta^{2} + 2k_{i}k_{S}\theta_{x} + k_{S}^{2}\} + g\mu_{B}(H - H_{C2}) = 0,$$
(11)

которые можно свести к каноническим уравнениям двух сфер:

$$(\tilde{\omega} - \theta_0)^2 + (\theta_x - \theta_s)^2 + \theta_y^2 = \theta_c^2, (\tilde{\omega} + \theta_0)^2 + (\theta_x + \theta_s)^2 + \theta_y^2 = \theta_c^2,$$
 (12)

где $\theta_C^2 = \theta_0^2 - \theta_0 g\mu_B (H - H_{C2})/2E_n$. Центры этих сфер сдвинуты вдоль оси $\tilde{\omega}$ на величину $\pm \theta_0$, однако в отличие от ферромагнетика центры сфер также сдвинуты на величину $\pm \theta_S$ вдоль оси θ_x , а радиус сфер равен θ_C .

На рис. 6 изображена кинематическая схема рассеяния поляризованных нейтронов в случае геликоидального магнетика, намагниченного полем $H > H_{C2}$. Иллюстрация показывает, что вектор рассеяния подчиняется законам сохранения импульса и энергии в соответствии с уравнениями (12), т.е. конец вектора \mathbf{k}_f пробегает по поверхностям сфер. При этом при одной поляризации рассеяние будет происходить только на одной сфере, при изменении поляризации падающих нейтронов рассеяние будет происходить на другой сфе



Рис. 6. Кинематическая схема рассеяния поляризованных нейтронов на геликоидальном магнетике, намагниченном в поле $H > H_{C2}$.

ре. Интеграл (7) учитывает разницу интенсивностей при различной поляризации, и поляризационно-зависящее сечение МУРН на спиновых волнах в случае гелимагнетика примет вид

$$\Delta I = 2k_{\rm B}T \int \frac{1}{\omega} \frac{\theta_x^2}{\theta^2 + \tilde{\omega}} [\delta(\omega - E_q) + \delta(\omega + E_q)], \quad (13)$$

где было учтено, что вектор приложенного магнитного поля **H** направлен вдоль оси x, а геометрический фактор принимает вид

$$\left(\hat{\mathbf{q}}\hat{\mathbf{m}}\right)^2 = \frac{\theta_x^2}{\theta^2 + \tilde{\omega}^2}.$$
 (14)

2.2. Методика измерения и обработки полученных данных

Методика измерения заключается в том, чтобы получить карты интегрального неупругого

МУРН для разных значений магнитного поля и разных температур, что позволит определить зависимость спин-волновой жесткости от температуры. Для получения неупругого рассеяния необходимо перевести геликоидальный магнетик в состояние индуцированной ферромагнитной фазы. Для того чтобы избавиться от упругого рассеяния, прикладывается поле $H > H_{C2}$. В методе МУРН интенсивность рассеяния интегрируется по энергии, поэтому сферы рассеяния проецируются на плоскость (θ_x, θ_y), а детектируемая интенсивность представляет собой два круга, как показано на рис. 7. В случае эксперимента с поляризованными нейтронами законами сохранения энергии разрешено рассеяние только в одну из сфер в зависимости от направления поляризации нейтронов и знака ДМ-константы системы. В случае рассеяния неполяризованных нейтронов наблюдаются два круга интенсивности. Радиус этих кругов представляет собой величину θ_{c} , которую можно получить путем аппроксимации азимутального интегрирования карт МУР возле центра круга. Здесь также нужно учитывать, что круги сдвинуты по оси x на величину k_s , которую можно определить из расстояния между упругими пиками при $H < H_{C2}$.

2.3. Жесткость спиновых волн в гелимагнетиках и проверка теории Бака-Йенсена

Справедливость дисперсионного выражения (10) проверена на монокристалле соединения MnSi в [14], где была разработана методика изучения при помощи МУРН спин-волновой динамики геликоидальных магнетиков с ДМ-взаимодействием в полностью поляризованном (ферромагнитном) состоянии. Экспериментально показано, что дисперсия спиновых волн в геликоидальных магнети-



Рис. 7. Двумерные карты поляризационно-зависящей части рассеяния поляризованных нейтронов на магнонах в гелимагнетике в случае, когда $\theta_0 \le \theta_S$, $H > H_{C2}$ для A = 100 мэВ Å², $\theta_S = 28$ мрад, для трех значений приложенного магнитного поля $\mu_0(H - H_{C2}) = 100$ (а), 300 (б) и 500 мТл (в) при длине волны нейтронов $\lambda = 5.1$ Å.

ках с ДМ-взаимодействием имеет анизотропный вид. Продемонстрировано, что малоугловое неупругое рассеяние нейтронов представляет собой два круга с ограниченными радиусами и центрированными по передаче импульсами в соответствии с волновым вектором магнитной спирали ${\bf k}_{\rm s}$, ориентированных вдоль приложенного вектора напряженности магнитного поля Н. Радиус этих кругов напрямую связан с константой спин-волновой жесткости А. Константа А для MnSi геликоидального магнетика уменьшается в 2 раза с изменением температуры Т от 0 К до критической температуры фазового перехода в парамагнитное состояние $T_c = 29$ К (рис. 8). Для сравнения на рис. 8 представлены экспериментальные значения жесткости, полученные методом трехосной спектрометрии [30, 31].

Теоретическая оценка величины спин-волновой жесткости может быть получена из модели Бака-Йенсена [32, 33] с использованием соотношения, связывающего критическое магнитное поле H_{C2} и разность энергий между поляризованным (ферромагнитным) и спиральным состояниями магнитной системы: $g\mu_BH_{C2} = Ak_s^2$, учитывая, что величина волнового вектора спирали удовлетворяет соотношению $k_s = SD/A$, где S – упорядоченный спин системы, а D – константа Дзялошинского. Решая эти два уравнения с двумя неизвестными (A, D), из экспериментальных значений (k_s , S, H_{C2}) получим величины параметров A, D, которые определяют энергетический ландшафт магнитной системы.

Температурная зависимость жесткости, рассчитанная по этой модели, показана на рис. 8. Как величина жесткости, так и тенденция к небольшому снижению с температурой одинаковы для расчетных и измеренных значений, за исключением небольшого расхождения в области низких температур. Согласно [14] рассчитанные значения жесткости могут быть завышенными, так как приведенное выше выражение должно быть скорректировано на кубическую анизотропию [34]. Тем не менее было продемонстрировано, что выражение, связывающее H_{C2} и k_s , можно использовать для оценки жесткости спиновых волн во всем диапазоне температур от нуля до критической температуры T_c .

В [17] использовали МУРН для измерения жесткости спиновой волны гелимагнетиков с ДМ-взаимодействием в соединениях $Mn_{1-x}Fe_xSi$ с x = 0.03, 0.06, 0.09 0.10. Известно, что эти соединения не только магнитно упорядочиваются в спиновую спираль ниже T_c , но и демонстрируют режим сильных геликоидальных флуктуаций выше температуры упорядочения T_c в широком диапазоне вплоть до T_{DM} [35]. Критические температуры T_c и T_{DM} уменьшаются с x и стремятся к 0



Рис. 8. Температурная зависимость константы спинволновой жесткости, полученная при помощи МУРН (круги) [15] в сравнении с моделью Бака-Йенсена (ромбы) и результатами, полученными при помощи трехосного спектрометра (квадраты) [30, 31].

при x = 0.11 и x = 0.17 соответственно. Установлено, что жесткость спиновых волн *A* слабо изменяется с температурой для каждого отдельного соединения, легированного железом (рис. 9). С другой стороны, жесткость *A* заметно уменьшается с ростом *x*, буквально повторяя зависимость $T_{DM}(x)$, и отклоняется от зависимости $T_C(x)$. Связь между спин-волновой жесткостью *A* и критическими температурами T_C и T_{DM} для различных соединений Mn_{1-x} Fe_xSi показана на рис. 10. Как видно из рисунка, спин-волновая жесткость меняется линейно с увеличением T_{DM} , но не T_C . Это обусловлено тем, что образование дальнего порядка, связанного с T_C , не тривиально определяется изотропным обменом *A*, но дестабилизируется другим механизмом.

Полученные данные демонстрируют, что величина критической температуры T_C не определяется только ферромагнитным взаимодействием, но заметно зависит от ДМ-взаимодействия, что говорит о его значительной роли как дестабилизирующего фактора магнитного порядка в этих соединениях. Роль ДМ-взаимодействия возрастает с уменьшением обменного взаимодействия A. Возможно, при константе спин-волновой жесткости, меньшей 10 мэВ Å², ДМ-взаимодействие способно полностью разрушить дальний магнитный порядок и привести к ближнему магнитному порядку, что в результате и приводит к флуктуациям ориентации вектора магнитной спирали \mathbf{k}_S .

Как показано в [19], соединения Fe_{1-x}Co_xSi, характеризующиеся геликоидальной структурой



Рис. 9. Температурная зависимость константы спинволновой жесткости A(T) в соединениях Mn_{1-x} Fe_xSi с x = 0.03, 0.06, 0.09 и 0.10.

ниже критической температуры T_C в диапазоне концентраций $x \in [0.05; 0.8]$, также демонстрируют необычные магнитные свойства. Зависимость критической температуры T_C от концентрации кобальта x имеет асимметричнную колоколообразную форму с максимумом при $x \approx 0.4$. Напротив, оценка величины жесткости спиновых волн с использованием модели Бака–Йенсена из макроскопических параметров показывает линейную зависимость жесткости A от концентрации в диапазоне x от 0.1 до 0.6 [36].

Прямое экспериментальное измерение жесткости с помощью МУРН в соединениях Fe_{1-x} Co_xSi с концентрациями x = 0.25, 0.3 и 0.5 показало, что спин-волновая жесткость А слабо зависит от температуры (рис. 11) и смягчения спектра с ростом температуры не происходит. По-видимому, такое температурное поведение спин-волновой жесткости характерно для гелимагнетиков с ДМ-взаимодействием, поскольку оно также наблюдалось для образца MnSi [14]. Более того, можно заключить, что разрушение дальнего магнитного порядка (спиновой спирали) в этих системах является результатом конкуренции ферромагнитного обменного взаимодействия и ДМ-взаимодействия, а температурный фазовый переход в них следует признать переходом первого рода.

Зависимость константы спин-волновой жесткости A от концентрации x для соединений $Fe_{1-x}Co_xSi$ изображена на рис. 12. Несмотря на то что экспериментально при помощи МУРН было получено всего три точки, они очень хорошо ло-



Рис. 10. Константа спин-волновой жесткости в соединениях Mn_{1-x} Fe_xSi в зависимости от критической температуры перехода в парамагнитное состояние T_C и от критической температуры флуктуаций геликоидальной фазы T_{DM} [18].

жатся на линейную зависимость с нулем в точке x = 0.05. Это концентрация, при которой система становится магнитоупорядоченной. Спин-волновая жесткость хорошо коррелирует с критической температурой T_C в диапазоне концентраций $x \in [0.05-0.4]$. Эта корреляция неудивительна, она также наблюдалась для соединений Mn_{1-x} Fe_xSi.

Отметим, что жесткость спиновых волн A повторяет x-зависимость критической температуры T_C в области больших концентраций Fe и сильно отклоняется от нее в соединениях, обогащенных Co. Тем не менее полученные значения жесткости A демонстрируют количественную применимость модели Бака-Йенсена по крайней мере для соединений Fe_{1-x}Co_xSi для x = 0.25, 0.30 и 0.50.

В [20] методом МУРН исследовали спиновую динамику соединения Cu_2OSeO_3 с пр. гр. $P2_13$, которая имеет киральную кристаллографическую структуру и, как следствие этого, возникшее ДМвзаимодействие приводит к появлению геликоидальной ферримагнитной структуры [37]. Магнитная фазовая диаграмма этого соеденения схожа с фазовой диаграммой классического MnSi. При этом Cu_2OSeO_3 является магнитным изолятором, обладает сегнетоэлектрическими свойствами и, кроме того, является ферримагнетиком. Нет сомнений в том, что сложная магнитная фазовая диаграмма Cu_2OSeO_3 требует для ее понимания детального знания всех параметров вза-



Рис. 11. Температурная зависимость константы спин-волновой жесткости для соединений $Fe_{1-x}Co_xSi$ с x = 0.25, 0.3 и 0.5 [20].

имодействия спинового гамильтониана. Недавно было предложено несколько микроскопических теоретических моделей для описания спиновой системы Cu₂OSeO₃ [38-42]. Эти модели включают в рассмотрение пять интегралов магнитного обмена и пять анизотропных ДМ-связей между соседними S = 1/2 спинами атомов меди. Полный набор спиновых возбуждений в Cu₂OSeO₃ получен в широких диапазонах переданных энергий и импульсов с использованием неупругого рассеяния нейтронов [43], а параметры взаимодействия получены из аппроксимации полученного спектра спиновых возбуждений. Практически все наблюдаемые особенности могут быть превосходно описаны теоретическими моделями взаимодействия тетраэдров меди Cu₄ с двумя параметрами сильного взаимодействия: $J_{S}^{AF} = 145$, $J_{S}^{AF} = -170 \text{ K}$ (в тетраэдрах) и тремя параметрами слабого взаимодействия $J_w^{AF} = 27$, $J_w^{AF} = -50$ и $J_{O.O}^{AF}$ = 45 К (между тетраэдрами) [43]. Однако относительно низкое инструментальное разрешение измерений, позволявшее разрешить низкоэнергетическую моду с ферромагнитной дисперсией $\epsilon_q = Aq^2$, не может разрешить влияние на спектр ДМ-взаимодействия. Тем не менее эту модель можно рассматривать как основу для более сложных теорий низких энергий, способных объяснить сложную магнитную фазовую диаграмму Cu₂OSeO₃, включая гелимагнитный порядок и А-фазу со скирмионнной решеткой.



Рис. 12. Зависимость константы спин-волновой жесткости A от концентрации x в соединениях $Fe_{1-x}Co_xSi$: кругами обозначены результаты, полученные в ходе МУРН, квадратами – оценка при помощи модели Бака–Йенсена, треугольниками – зависимость спин-волновой жесткости от критической температуры T_C [20].

В [20] была измерена зависимость константы спин-волновой жесткости A от температуры T в монокристалле Cu₂OSeO₃ и установлено, что данная величина слабо зависит от температуры (рис. 13). Жесткость спиновых волн равна 76 ± 1 мэВ Å² при низких температурах и уменьшается с температурой до 39 ± 3 мэВ Å² при T_C . Отметим, что температурная зависимость жесткости A в этом геликоидальном ферримагнетике Cu₂OSeO₃ схожа с



Рис. 13. Температурная зависимость константы спин-волновой жесткости для нескольких значений магнитного поля [21].

температурным поведением жесткости спиновых волн как в архетипическом гелимагнетике MnSi [15], так и архетипическом ферримагнетике Fe₃O₄ [44, 45]. Согласно [46] именно флуктуации спина между подрешетками определяют величину жесткости спиновых волн A при T = 0 и влияют на ее температурную зависимость, тогда как флуктуации спина внутри подрешетки не вносят существенного вклада.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен краткий обзор работ с использованием метода малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов, разработанного для измерения жескости спиновых волн в аморфных и поликристаллических ферромагнетиках. Метод был апробирован на серии амофных ферромагнетиков как в низкотемпературной области, так и вблизи критических температур. Измерения жесткости спиновых волн в широком температурном диапазоне классического инварного сплава Fe₆₅Ni₃₅ показали, что температурная зависимость жесткости описывается единым скейлинговым выражением $A = A_0 |\tau|^x$, где $x = 0.48 \pm 0.01$ и $A_0 = 137 \pm 3$ мэВ Å². Полученное значение x = 0.5 близко к предсказаниям теории среднего поля. Другой особенностью метода является возможность измерения энергетической щели в спектре спиновых волн, которая была продемонстрирована в аморфных ферромагнитных микропроводах соединения Fe_{77 55}Si_{7 5}B₁₅ при T = 300 K.

Метод измерения жесткости спиновых волн апробирован для гелимагнетиков на классическом монокристалле MnSi и поликристаллическом образце FeGe. Продемонстрировано явление магнитохиральной невзаимности распространяющихся магнонов для нецентросимметричных гелимагнетиков MnSi, $Mn_{1-x}Fe_xSi$, $Fe_{1-x}Co_xSi$, Cu_2OSeO_3 . Методом МУРН показана справедливость квадратичного закона дисперсии, смещенного в направлении поля на величину волнового вектора спирали: $\epsilon_q = A(\mathbf{q} - \mathbf{k})^2 - g\mu_B(H - H_{C2})$. Экспериментально определены константы обменных взаимодействий, формирующих магнитную структуру исследованных соединений, в зависимости от температуры для бинарных и квазибинарных соединений MnSi, $Mn_{1-x}Fe_xSi$, FeGe, $Mn_{1-x}Fe_xGe$, Fe_{1-x}Co_xSi, а также для геликоидального ферримагнетика Cu₂OSeO₃.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-12-01050).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dorner B.* // Coherent Inelastic Neutron Scattering in Lattice Dynamics. Springer, 1982. P. 106.

- Izyumov Yu.A., Chernoplekov N.A. // Neutron Spectroscopy, Springer, 1994. P. 373.
- 3. *Mitchell P.C.H., Parker S.F., Ramirez-Cuesta A.J.* // Vibrational Spectroscopy With Neutrons: With Applications in Chemistry, Biology, Materials Science and Catalysis (Neutron Techniques and Applications), World Scientific Publishing, 2005. C. 668.
- Fishman R.S., Fernandez-Baca J.A., Rõõm T. // Spin-Wave Theory and its Applications to Neutron Scattering and THz Spectroscopy, Morgan & Claypool Publishers, 2018. P. 225. https://doi.org/10.1088/978-1-64327-114-9
- 5. Окороков А.И., Рунов В.В., Топерверг Б.П. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. С. 390.
- Deriglazov V., Okorokov A., Runov V. et al. // Physica B. 1992. V. 181–182. P. 262. https://doi.org/10.1016/0921-4526(92)90728-B
- 7. Toperverg B.P., Deriglazov V.V., Mikhailova V.E. // Physica B. 1993. V. 183. P. 326.
- 8. Малеев С.В. // Усп. физ. наук. 2002. Т. 172. С. 617.
- 9. Пшеничный К.А., Алтынбаев Е.В., Григорьев С.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2018. № 5. С. 18.
- Grigoriev S.V., Maleyev S.V., Deriglazov V.V. et al. // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. P. 719.
- 11. Григорьев С.В., Алтынбаев Е.В., Eckerlebe Н., Окороков А.И. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2014. № 10. С. 71.
- 12. *Metelev S.V., Grigoriev S.V., Maleyev S.V. et al.* // Physica B. 2004. V. 350. № 1–3. Suppl. 1. P. E319.
- 13. Рунов В.В., Черненков Ю.П., Рунова М.К. // ЖЭТФ. 2006. Т. 129. С. 117.
- Grigoriev S.V., Sukhanov A.S., Altynbaev E.V. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 220415(R).
- Iguchi Y., Uemura S., Ueno K., Onose Y. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 184419.
- Seki S., Okamura Y., Kondou K. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 235131.
- 17. Grigoriev S.V., Altynbaev E.V., Siegfried S.-A. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 024409.
- Григорьев С.В., Пшеничный К.А., Алтынбаев Е.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. Вып. 10. С. 673.
- Grigoriev S.V., Pschenichnyi K.A., Altynbaev E.V. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. P. 094409.
- Grigoriev S.V., Pschenichnyi K.A., Altynbaev E.V. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. P. 054427.
- Runov V., Stuhr U. // J. Magn. Magn. Mater. 2011.
 V. 323. P. 244.
- Григорьев С.В., Пшеничный К.А., Барабан И.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. № 12. С. 799.
- 23. Zhukova V., Blanco J.M., Corte-Leon P. et al. // Acta Mater. 2018. V. 155. P. 279.
- 24. Baraban I., Leble S., Panina L.V., Rodionova V. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 477. P. 415.
- 25. Varga R., Zhukov A., Usov N. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 316. P. 337.
- 26. *Kataoka M.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1987. V. 56. № 10. P. 3635.
- 27. Sato T.J., Okuyama D., Hong T. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 84. P. 144420.

- 28. Siegfried S.-A., Sukhanov A.S., Altynbaev E.V. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. P. 134415.
- 29. Grigoriev S.V., Altynbaev E.V., Siegfried S.-A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 459. P. 159.
- Ishikawa Y., Shirane G., Tarvin J.A., Kohgi M. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. P. 4956.
- Semadeni F., Boni P., Endoh Y. et al. // Physica B. 1999. V. 267–268. P. 248.
- Nakanishia O., Yanase A., Hasegawa A., Kataoka M. // Solid State Commun. 1980. V. 35. P. 995.
- 33. Bak P., Jensen M.H. // J. Phys. C. 1980. V. 13. P. L881.
- Grigoriev S.V., Sukhanov A.S., Maleyev S.V. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 224429.
- Grigoriev S.V., Moskvin E.V., Dyadkin V.A. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 224411.
- Grigoriev S.V., Maleyev S.V., Dyadkin V.A. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76 P. 092407.
- Dyadkin V., Prša K., Grigoriev S.V. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 140409(R).

- Yang J.H., Li Z.L., Lu X.Z. et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. P. 107203.
- 39. Romhanyi J., van den Brink J., Rousochatzakis I. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 140404 (R).
- 40. Janson O., Rousochatzakis I., Tsirlin A. et al. // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 5376.
- 41. Ozerov M., Romhányi J., Belesi M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113. P. 157205.
- 42. Chizhikov V.A., Dmitrienko V.E. // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 382. P. 142.
- 43. Portnichenko P.Y., Romharnyi J., Onykiienko Y.A. et al. // Nature Commun. 2016. V. 7. P. 10725.
- 44. Brockhouse B.N. // Phys. Rev. 1957. V. 106. P. 859.
- 45. Watanabe H., Brockhouse B.N. // Phys. Lett. 1962. V. 1. P. 189.
- 46. Srivastava C.M., Aiyar R. // J. Phys. C. 1987. V. 20. P. 1119.

УДК 535.4

МАЛОУГЛОВАЯ ДИФРАКЦИЯ НЕЙТРОНОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ИНВЕРТИРОВАННЫХ ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР

© 2022 г. Н. А. Григорьева^{1,*}, А. А. Мистонов¹, С. В. Григорьев^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия ² Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ "Курчатовский институт",

Гатчина, Россия *E-mail: n.a.grigoryeva@spbu.ru Поступила в редакцию 19.06.2020 г. После доработки 22.08.2020 г. Принята к публикации 26.08.2020 г.

Обзор посвящен использованию малоугловой дифракции поляризованных нейтронов для описания ориентации вектора локальной намагниченности в пространственно упорядоченных магнитных метаматериалах. Образцы исследования — прямые и инвертированные опалы — материалы, синтезируемые для приложений магнитооптики, микро- и наноэлектроники, фотоники. Детально рассматриваются методология экспериментов и теоретическая база для обработки полученных результатов. Показано, что метод малоугловой дифракции поляризованных нейтронов уникален в решении подобных задач и используется на пределе своей возможности для исследования магнитной структуры под действием приложенного поля на масштабах ~400–800 нм. Вопросы фрустрации векторов локальной намагниченности обсуждаются с использованием результатов изучения структуры прямых и инвертированных опалов методом ультрамалоугловой дифракции синхротронного излучения. Также описываются разработанные методы синтеза прямых и инвертированных опалов, позволяющие получать метаматериалы с трехмерной упорядоченной структурой наночастиц.

DOI: 10.31857/S0023476122010064

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Синтез

1.1. Синтез опалоподобных структур с использованием процесса самосборки изотропных коллоидных частиц

1.2. Синтез ферромагнитных метаматериалов путем инвертирования опалоподобных коллоидных матриц

2. Структура опалоподобных метаматериалов

2.1. Структура опалоподобных коллоидных матриц

2.2. Структура инвертированных ферромагнетиков

3. Исследование магнитных свойств инвертированных опалов: малоугловая дифракция поляризованных нейтронов

3.1. Краткое теоретическое введение

3.2. Эксперимент

3.3. Особенности распределения векторов локальной намагниченности в инвертированных опалах

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Искусственные опалы, или опалоподобные структуры (ОПС), на основе пространственно упорядоченных глобул (шаровидных образований) из диоксида кремния или полистирола характеризуются периодическим изменением коэффициента преломления электромагнитного излучения видимого диапазона [1, 2]. В энергетическом спектре таких материалов возникают фотонные запрещенные зоны из-за брэгговской дифракции электромагнитных волн на границе раздела сред с различной диэлектрической проницаемостью (шар-воздух). В пределах фотонных запрещенных зон распространение электромагнитного излучения может быть подавлено полностью во всех кристаллографических направлениях или частично в некоторых кристаллографических направлениях [1–3]. Поэтому ОПС являются оптическими аналогами электронных полупроводников.

Структуру коллоидных кристаллов, состоящих из одинаковых сферических частиц, удобно описывать чередованием гексагональных слоев, собранных из плотноупакованных шаров. Каждый слой занимает одну из трех неравнозначных позиций: А, В или С. Последовательность укладки таких слоев может быть тройной (трехслойная укладка) АВСАВС... (или АСВАСВ...), что соответствует ГЦК-решетке, двойной (двухслойная укладка) *АВАВАВ*..., что соответствует ГПУ-решетке, или произвольной, что соответствует образованию случайной гексагональной плотнейшей упаковки (СГПУ). Для создания оптических устройств нового поколения - оптических сенсоров, линий связи, волноводов, высокоэффективных излучателей, сверхбыстрых переключателей, оптических фильтров, усилителей и других [4, 5] необходимо добиваться, чтобы материалы обладали полной запрещенной фотонной зоной. Таким образом, совершенство структуры искусственных опалов является ключевым параметром.

Для расширения границ применения искусственных опалов активно используют методы синтеза инвертированных опалоподобных структур (ИОПС) путем внедрения различных материалов в пустоты между микросферами. Получаемые инвертированные структуры наследуют структуру прямых опалов и физические свойства внедренных материалов. Основной интерес к изучению магнитных ИОПС обусловлен их применением в устройствах спинтроники и оптоэлектроники. Получая пространственно упорядоченные магнитные метаматериалы для специфических приложений, необходимо знать, каким образом их макроскопические свойства связаны с микроскопическими параметрами, такими как размер наночастиц, анизотропия их формы, характер и величина обменного взаимодействия, анизотропия магнитных свойств материала внедрения.

Для исследования структуры ОПС, как правило, применяют микроскопические методы – конфокальную [6-8], сканирующую зондовую или растровую электронную [6, 9, 10] микроскопию. Эти методы имеют высокое разрешение, широкую доступность, однако позволяют получить информацию лишь с ограниченного участка поверхности образца. Структуру фотонных кристаллов на качественном уровне можно оценить методами оптической спектроскопии [11, 12], но получить количественные характеристики дальнего порядка в пространственно упорядоченных материалах можно лишь дифракционными методами. Методы ультрамалоугловой дифракции нейтронов и синхротронного излучения в совокупности с методами электронной микроскопии и СКВИД-магнитометрии способны обнаружить связь структуры и магнитных свойств трехмерных нанокомпозитов, имеющих периодичность субмикронных размеров.

В обзоре представлены результаты использования метода малоугловой дифракции синхротронного излучения для изучения структуры прямых и инвертированных опалов и результаты изучения фрустрации пространственного распределения векторов локальной намагниченности в ферромагнетике на наномасштабе методом малоугловой дифракции тепловых нейтронов. Основные материалы опубликованы в [13—41]. Также описан синтез опалоподобных материалов и дано краткое теоретическое введение в методику малоугловой дифракции поляризованных нейтронов.

1. СИНТЕЗ

1.1. Синтез ОПС с использованием процесса самосборки изотропных коллоидных частиц

Искусственные ОПС синтезируют путем самосборки сферических наночастиц полистирола, оксида кремния или полиметилметакрилата. Сферические частицы диоксида кремния синтезируют посредством гидролиза тетраэтоксисилана (**ТЭОС**) Si(OC_2H_5)₄ в этиловом спирте в присутствии аммиака в качестве катализатора. ТЭОС быстро добавляют в смесь этилового спирта с аммиаком и водой, после чего реакционную смесь интенсивно перемешивают в течение 1 ч при комнатной температуре. Варьирование концентраций реагирующих компонентов позволяет получать сферические микрочастицы на основе диоксида кремния со средним диаметром от 270 до 400 нм [42, 43]. Если использовать многостадийный метод синтеза, то можно получить наносферы большего диаметра, вплоть до 2200 нм [23, 44].

Монодисперсные сферические микрочастицы на основе полистирола синтезируют методом гетерофазной безэмульгаторной полимеризации. Реакционную смесь в мольном соотношении $1 C_8 H_8 : 0.003 K_2 S_2 O_8 : 58 H_2 O$ перемешивают на магнитной мешалке при температуре 70°C и непрерывном пропускании азота в течение 24 ч. Размер синтезированных микросфер контролируют по соотношению стирол—вода в реакционной смеси в интервале 400—600 нм. Затем суспензию центрифугируют, полученный осадок диспергируют в дистиллированной воде под действием ультразвукового излучения [15, 45].

Монодисперсность частиц является одним из ключевых факторов, определяющих возможность самосборки частиц в упорядоченные массивы, в то время как размер микросфер определяет периодичность структуры коллоидного кристалла и, как следствие, положение фотонной запрещенной зоны в энергетическом спектре. Известен ряд методов самоорганизации сферических наночастиц: естественная седиментация, конвекционное осаждение, центрифугирование, упорядочение с использованием вакуума, а также упорядочение под действием микрокапиллярных сил на подложке с искусственным рельефом [9, 46–49]. В первом случае суспензию микрочастиц разбавляют дистиллированной водой и помещают в цилиндр высотой ~1 м. Протекают два параллельных процесса: осаждение микрочастиц и испарение растворителя, которые завершаются через достаточно длительное время — от одного до шести месяцев (в зависимости от исходного объема суспензии и количества добавленной воды).

Для упорядочения частиц методом конвекционного осаждения в водную суспензию микросфер концентрацией 0.5 мас. % вертикально помещают тонкую стеклянную пластинку (подложку) размером 20 × 20 мм. Сферические микрочастицы под действием капиллярных сил оказываются у подложки на границе раздела сред "подложка– жидкость–воздух". По мере испарения воды мениск движется вниз по поверхности подложки, формируя тонкую однородную пленку из упорядоченных микросфер. Одна из разновидностей данного метода – осаждение сфер на подложку с приложением к ней положительной или отрицательной разности электрических потенциалов в присутствии ответного электрода (рис. 1а).

Полученные коллоидные кристаллы или пленки часто подвергают термической обработке для удаления оставшегося растворителя. Благодаря оптической прозрачности полученных образцов, а также регулярной пространственной структуре их часто называют фотонными кристаллами. Фотонные кристаллы можно использовать в качестве матрицы для синтеза наночастиц. Если удается на 100% заполнить пустоты между сферами матрицы, то получают ИОПС.

1.2. Синтез метаматериалов путем инвертирования опалоподобных коллоидных матриц

Одним из методов получения инвертированных фотонных кристаллов является золь-гельметод [50]. Алкоксиды и алкоксид/металлические ацетатные смеси используют как прекурсоры, которые накапывают на микросферы, находящиеся на вакуумном фильтре. Затем пленку прокаливают для удаления темплата. Данным методом получают инвертированные фотонные кристаллы на основе оксида алюминия [51–53], оксида титана [54–56], оксида кремния [52, 57, 58], оксида циркония [52], оксидов вольфрама, железа, сурьмы [52, 53].

Методом полимеризации органических прекурсоров получают мезопористые или макропористые полимеры. В процессе синтеза пустоты между микросферами заполняют жидким мономером, а затем полимеризуют его под действием температуры, УФ-облучения или в присутствии катализатора. После удаления темплата получают поли-



Рис. 1. Схема получения: а – опалоподобной матрицы [49]; б – инвертированных фотонных кристаллов методом электрохимического осаждения: *1* – запол-

нение пор, 2 – удаление сфер.

метилакрилат, полистирол, полиэтиленгликоль, полиуретан, полиметилметакрилат [47, 59–63].

Микропористые оксиды металлов, металлы и карбонаты металлов получают осаждением из соответствующих растворов металлических солей. Если соль металла имеет низкую температуру плавления, то ее превращают в оксалат металла, обрабатывая щавелевой кислотой. После отжига в окислительной атмосфере образуются оксиды и карбонаты металлов (Co₃O₄, Cr₂O₃, Fe₂O₃, MgO, Mn₂O₃, NiO, ZnO, CaCO) [64], а при отжиге в инертной атмосфере – металлы (Ni, Co).

Электрохимические методы позволяют получать микропористые металлы, сплавы, полупроводники и проводящие полимеры. Для получения инвертированных фотонных кристаллов требуется, чтобы темплат изначально был сформирован на проводящей подложке - стекле с напыленной пленкой золота или оксида индий-олова, пластинке слюды с напыленным слоем золота, пластинке кремния или другого полупроводникового материала (рис. 1а). Пленка фотонного кристалла на проводящей подложке является катодом, а в качестве вспомогательного электрода используют платиновую проволоку (рис. 1б). Осаждение, как правило, проводят в гальваностатическом или потенциостатическом режимах с применением электролита соответствующего состава. Данный метод позволяет лучше контролировать степень заполнения и толщину инвертированной пленки. Методом электрохимического осаждения могут быть получены инвертированные фотонные кристаллы на основе CdS и CdSe [65–67], ZnSe, PbSe, CdTe, GaAs [67], ZnO [68], золота [69], никеля [70], оксидов TiO₂, SiO₂, Fe₂O₃ [28], платины [71].

Инвертированные опалоподобные ферромагнитные структуры, свойства которых исследова-



Рис. 2. Схема установки ультрамалоуглового рассеяния BM26 DUBBLE: 1 – пучок релятивистских электронов, 2 – поворотный магнит, 3 – щель (для увеличения длины когерентности), 4 – монохроматор (система кремниевых зеркал), 5 – коллимирующее вогнутое зеркало, 6 – фокусирующая система бериллиевых линз, 7 – образец, закрепленный на гониометрической головке, 8 – вакуумированная труба, 9 – двумерный ССD-детектор.

ли методом малоугловой дифракции нейтронов (будут описаны далее), также получены методом электрохимического осаждения. Для получения ИОПС на основе Ni в качестве материала внедрения использовали раствор электролита, содержащего 0.1 M NiCl₂ : 0.6 M NiSO₄ : $\overline{0.1}$ M H₃BO₃ : 4 M С₂Н₅ОН. Для получения ИОПС на основе Со брали раствор электролита 0.1 М CoCl₂ : 0.1 М К₄Р₂О₇ · 3Н₂О. Пленка фотонного кристалла (темплат) была получена в результате осаждения сфер полистирола диаметром ~530 ± 10 нм на вертикальную кремниевую подложку и приложения постоянного электрического поля перпендикулярно подложке (рис. 1а). Электрохимическое осаждение никеля и кобальта проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата Solartron 1287. Для получения чистой инвертированной структуры полистирольные микросферы растворяли в толуоле в течение 3 ч (рис. 1б).

Образцы ИОПС Ni и Со были приготовлены группой под руководством к.х.н. А.А. Елисеева на факультете Наук о материалах Московского государственного университета.

2. СТРУКТУРА ОПАЛОПОДОБНЫХ МЕТАМАТЕРИАЛОВ

2.1. Структура опалоподобных коллоидных матриц

Период ОПС варьируется от сотен нанометров до микрометров. Такой диапазон передаваемых импульсов имеют станции малоуглового и ультрамалоуглового рассеяния синхротронного излучения (рентгеновского диапазона) на источниках третьего и четвертого поколений. Экспериментальные данные о малоугловой дифракции синхротронного излучения были получены на линии BM26B DUBBLE Европейского центра синхротронных исследований (ESRF, Гренобль, Франция) [72, 73] (рис. 2). Использование набора бериллиевых линз позволяет достичь углового



Рис. 3. Схема: а – эксперимента по малоугловой дифракции синхротронного излучения (1 – пучок релятивистских электронов, 6 – фокусирующая система бериллиевых линз, 7 – образец, закрепленный на гониометрической головке, 9 – двумерный ССD-детектор), 6 – узла образца.

разрешения синхротронного излучения, сфокусированного на детекторе, ~10 мкрад [74, 75].

На рис. 3 приведены схемы эксперимента по малоугловой дифракции синхротронного излучения и узла образца. Образец опаловой пленки устанавливали на гониометрическую головку (столик Федорова) (рис. 3б), с помощью которой он может вращаться и перемещаться вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений X, Y и Z. Это позволяет позиционировать кристаллографические плоскости образца под пучком с высокой точностью и измерять угловые зависимости интенсивности рассеяния синхротронного излучения. Стартовая ориентация образца $\omega = 0^\circ$, как правило, соответствовала засветке пленки ОПС вдоль кристаллографического направления [111] в базисе ГЦК-решетки (перпендикулярно подложке) при направлении кристаллографической оси $[20\overline{2}]$ вертикально (перпендикулярно падающему излучению). Картины ультрамалоугловой дифракции синхротронного излучения получают при вращении образца вокруг вертикальной оси У с шагом ω 1° или 0.5° (рис. 3а).

Не будем подробно останавливаться на теории рассеяния рентгеновского излучения на малые и большие углы — этой теме посвящено немало книг и учебников [76—86]. Интенсивность рассеянного излучения на периодической ГЦК-структуре опалов в борновском приближении опреде-

ляется произведением квадратов структурного фактора [19]:

$$S(Q) = \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^{N} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j) \right|^2, \qquad (1)$$

обусловленного периодичностью решетки, содержащей j рассеивающих элементов на расстоянии \mathbf{R}_{i} друг от друга, и форм-фактора рассеяния

$$F(Q) = \left(3\frac{\sin(\mathbf{QR}) - (\mathbf{QR})\cos(\mathbf{QR})}{\mathbf{QR}^3}\right)^2, \qquad (2)$$

учитывающего вклад в рассеяние структурной единицы – сферы. $Q = |\mathbf{Q}| = 4\pi\lambda^{-1}\sin\theta/2$ – вектор рассеяния на угол θ падающего излучения с длиной волны λ, R – радиус сферы. Форм-фактор рассеяния описывается функцией, которая быстро затухает с увеличением Q, поэтому в эксперименте должно наблюдаться ограниченное число дифракционных рефлексов, отвечающих относительно низким порядкам дифракции. Картина дифракции рентгеновского излучения сильно зависит от толщины пленки опала (числа гексагональных слоев упакованных сфер) [20]. На рис. 4 показано изменение обратной решетки ОПС с ростом числа слоев вдоль оси Z. Когда на подложку, ориентированную в плоскости ХҮ, нанесен один монослой сфер, обратная решетка состоит из "стержней", перпендикулярных плоскости ХҮ (рис. 4а). В этом случае структурный фактор рассеяния S(Q) остается постоянным вдоль оси Z, и уменьшение интенсивности рассеяния с ростом *Q* полностью определяется форм-фактором рассеяния F(Q). При увеличении толщины пленки интерференция вкладов в рассеяние разных слоев приводит к появлению дополнительной структуры в S(Q) вдоль "стержней", которые в результате разделяются на отдельные узлы, уширенные вдоль нормали к поверхности пленки (рис. 4б). При дальнейшем увеличении числа слоев структуры эти узлы сужаются и в пределе бесконечного идеального кристалла превращаются в дельтаобразные пики (рис. 3в), отвечающие узлам ОЦКрешетки, обратной по отношению к ГЦК-решетке опала [20].

Другой интересный вывод был сделан из оценки угловой полуширины рефлексов и уширения по углу падения θ_i при рассеянии синхротронного излучения на структуре опала вблизи угла Брэгта θ_B [20]. Было выявлено, что $\delta(\theta_i + \theta_s) \ll \theta_B \ll \delta\theta_i$, т.е. уширение по θ_i оказывается много больше θ_B . Таким образом, можно наблюдать дифракцию даже в геометрии скользящего отражения от системы плоскостей {*hkl*}, так как дифракционные отражения от различных систем плоскостей не перекрываются и четко различимы благодаря неравенству $\delta(\theta_i + \theta_s) \ll \theta_B$ [38].



Рис. 4. Схематическое изображение обратной решетки монослоя сфер (а), пленки толщиной в несколько слоев (б), бесконечного кристалла (в). Пленка опала расположена в плоскости *XY*, число слоев растет в направлении оси *Z*. На рисунках приведены волновые векторы падающей (\mathbf{k}_i) и рассеянной (\mathbf{k}_s) волн, а также вектор рассеяния $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i$ [20] (авторское право 2012 г., Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН).

На рис. 5 представлены картины малоугловой дифракции синхротронного излучения на пленках искусственных опалов, синтезированных на основе сфер полистирола, теоретические наборы брэгговских рефлексов ГЦК-структуры и схемы расположения микросфер, образующих структуру опала в реальном пространстве. Благодаря соотношению $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_s| \gg |\mathbf{Q}|$, которое выполняется при малоугловой дифракции, поверхность сферы Эвальда с хорошей точностью будет аппроксимироваться плоскостью [26]. То есть каждая дифракционная картина, полученная в эксперименте, соответствует сечению обратной решетки опала плоскостью, перпендикулярной волновому вектору падающей волны.

Полное совпадение экспериментальных (рис. 5а–5в) и промоделированных (рис. 5г–5е) картин дифракции дает основание утверждать, что при осаждении микросфер на подложку формируется ГЦК-структура. Наблюдаемые дифракционные картины для углов поворота ± ω вокруг оси [$\overline{2}02$] абсолютно идентичны, что демонстрирует двойникование опала вдоль кристаллографического направления [111]. Таким образом, структура исследуемых пленок искусственного опала разбивается на две подсистемы (двойники) – ГЦК-I и ГЦК-II.

Кристаллографическое направление [111] ($\omega = 0^{\circ}$) является осью симметрии C_3 для подрешеток ГЦК-I и ГЦК-II. Для каждой подрешетки также есть плоскость с зеркальной симметрией ($\overline{2}02$), поэтому дифракционная картина на рис. 5а обладает симметрией C_6 . Дифракционная картина, соответствующая рассеянию синхротронного излучения вдоль кристаллографического направления [101] ($\omega = -35.3^{\circ}$ для ГЦК-I), изображена на рис. 56. Для подрешетки ГЦК-II такое же направление соответствует кристаллографической оси [141] ($\omega = 35.3^{\circ}$). Симметрия вдоль этих на-



Рис. 5. Картины малоугловой рентгеновской дифракции в ОПС, синтезированных из сфер полистирола (а–в) [14], при падении излучения под углом $(0)^{\circ}(a)$, $-35.3^{\circ}(b)$, $54.7^{\circ}(b)$ (квадратами выделены дополнительные рефлексы, не соответствующие идеальной ГЦК-структуре). Теоретические наборы брэгговских рефлексов ГЦК-структуры (г–е), соответствующие картинам (а–в). Расположение микросфер, плотно упакованных в гексагональные слои *A*, *B*, *C* и образующих структуру опала, в реальном пространстве в плоскости: $\mathbf{x} - (111)$, $\mathbf{z} - (101)$, $\mathbf{u} - (010)$. Для наглядности шары слегка раздвинуты, чтобы видеть более глубокие слои. Переменная интенсивность окрашивания шаров демонстрирует удаление слоев в глубь рисунка (с уменьшением интенсивности цвета) (авторское право 2009 г., Американское химическое общество).

правлений ниже, чем вдоль (111), и структура обладает только горизонтальными плоскостями зеркального отражения. Дифракционные картины для направления [010] ($\omega = 54.7^{\circ}$ для ГЦК-I) представлены на рис. 56, 5в. Это направление имеет симметрию C_4 , соответственно, на дифракционной картине наблюдаются рефлексы с индексами *hol* [20].

В [9, 49, 87–89] было показано, что внешнее электрическое поле, приложенное к подложке, является отличным инструментом для управления процессом кристаллизации ОПС. Оно может выступать в качестве дополнительной силы, которая движет коллоидные частицы к заряженной подложке или индуцирует межчастичные диполь-дипольные взаимодействия, а следовательно, может влиять на качество структуры получаемых образцов и даже изменять ее.

На рис. 6 показаны картины дифракции с микрорадианным разрешением, полученные при $\omega = 0^{\circ}$ (рис. 6а) и $\omega = \pm 35^{\circ}$ (рис. 6б) на пленках искусственных опалов, синтезированных при E = -1.5, -1, 0, +1 и +1.5 В/см [16, 18]. Большинство брэгтовских рефлексов на дифрактограммах – это отражения от ГЦК-структуры с постоянной решетки порядка $a_0 = 750$ нм (диаметр сфер ~530 нм). Также наблюдается двойникование вдоль направления [111]. Качественный анализ относительного количества фаз ГЦК-I и ГЦК-II может быть сделан путем сравнения интегральных интенсивностей рефлексов 111 в окрестности углов $\omega = -19.5^{\circ}$ (ГЦК-I) и $\omega = +19.5^{\circ}$ (ГЦК-II), рефлексов 111 в окрестности $\omega = +35.3^{\circ}$ (ГЦК-II) и $\omega = -35.3^{\circ}$ (ГЦК-II) или рефлексов 202 в окрестности $\omega = -54.7^{\circ}$ (ГЦК-II) и $\omega = +54.7^{\circ}$ (ГЦК-II) (рис. 6в).

На основе анализа ширины дифракционных пиков может быть оценено качество структуры синтезируемых опалов. Результаты, полученные из дифрактограмм, измеренных при $\omega = 19^{\circ}$, приведены на рис. 7а. Полная ширина на половине высоты дифракционных максимумов, измеренная в азимутальном (δq_{asim}) и радиальном (Δq) направлениях, характеризует мозаичность коллоидной пленки и средний размер кристаллитов (Λ) соответственно [16]. Из полученных данных вид-
Е. В/см

-1.5

(a)

но, что мозаичность δq_{asim} коллоидных кристаллов уменьшается при изменении напряженности приложенного поля от +1.5 до -1.5 В/см. Более высокие значения напряженности приводят к значительной разориентации доменов в коллоидных пленках, выращенных на аноде. Средний размер кристаллитов Λ при изменении напряженности электрического поля от -1.5 до +1 В/см остается практически постоянным. Как видно из рис. 6, 7, оптимальная напряженность для используемых условий синтеза (температура, pH, заряд и концентрация коллоидных частиц, расстояние между электродами) составляет около – 1.5 В/см.

На дифракционных картинах (рис. 5а, 6а) присутствуют рефлексы, которые не были проиндицированы как рефлексы ГЦК-структуры. Также на рис. 56, 66 хорошо видны линии (тяжи), соединяющие брэгговские рефлексы типа 111 и 200, а на рис. 5в наблюдается "удвоение" рефлексов типа 200. Дефекты структуры, связанные с нарушением чередования плоскостей А, В и С, в обратном пространстве наблюдаются как протяженные диффузные стержни с неравномерным распрелелением интенсивности по ллине [90]. Чтобы определить реальную структуру синтезированных ОПС, необходимо провести трехмерную визуализацию обратного пространства [91, 92] посредством суммирования картин малоугловой рентгеновской дифракции, измеренных в интервале углов $-85^{\circ} < \omega < +85^{\circ}$ с шагом 1° и большим временем экспозиции порядка 30 с [15].

На рис. 8а представлена трехмерная реконструкция обратного пространства для искусственного опала, синтезированного на катоде при E = 1.5 В/см в гексагональном базисе векторов **b**₁, **b**₂ и **b**₃, где

$$|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = \frac{4\pi}{\sqrt{3}D}, \quad |\mathbf{b}_3| = \frac{\pi\sqrt{6}}{D},$$

D – диаметр микросфер.

Кроме дифракционных максимумов, соответствующих узлам обратной решетки, на рисунке присутствуют шесть диффузных стержней, параллельных оси [001], сечение которых сферой Эвальда наблюдалось как дополнительные рефлексы и тяжи на рис. 5, 6. Нарушение чередования слоев проявляется только для рефлексов с $h - k = 3n \pm 1$ [90, 93]. Таким образом, структура искусственных опалов, выращенных на вертикальных подложках, не является идеальной ГПУ- или ГЦК-структурой.

Для количественного описания дефектных ОПС используют модель Вильсона [93, 94], определяющую из анализа распределения интенсивности вдоль диффузных стержней вероятность нахождения слоя плотноупакованных сфер в ГЦК- или ГПУ-окружении. То есть основным па-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022



(б)

Рис. 6. Картины малоугловои рентгеновскои дифракции при $\omega = 0^{\circ}$ (а) и 35° (б) для искусственных опалов, синтезированных на основе полистирольных сфер с приложением поля напряженностью E = -1.5, -1, 0,+1, +1.5 В/см. Зависимость от угла ω интенсивности брэгговских рефлексов: 022 (кружки), 111 (треугольники), 111 (квадраты), 202 (ромбы).

раметром данной теории является вероятность α неидентичности *n*-го и (*n* + 2)-го слоя плотноупакованных микросфер. Предельные значения а, равные нулю и единице, соответствуют ГПУ- и ГШК-структурам соответственно. Промежуточные значения отвечают СГПУ. Экспериментальное распределение интенсивности вдоль стержней первого порядка показано на рис. 8б. Из рисунка видно, что интенсивность имеет отчетливые максимумы при $l = \pm 0.37$ и ± 1.37 и симметрично распределена относительно нуля [15]. Такое симметричное удвоение максимумов связано с тем, что элементарный гексагональный слой упакованных шаров меняет направление роста (наслоения) ГЦК-структуры – тип укладки ABC... меняется на ACB..., что приводит к появле-

(B)

I, отн. ед.

3

2



Рис. 7. Азимутальная (δq_{asim}) и радиальная (Δq) ширины рефлекса $1\overline{11}$, измеренные при $\omega = 19^{\circ}$ как функция напряженности электрического поля (а). Зависимость вероятности α укладки плотнейших гексагональных слоев шаров в ГЦК-, ГПУ- или СГПУ-структуре от величины приложенного поля (б). Отрицательная (положительная) напряженность электрического поля соответствует поляризации катода (анода).



Puc. 8. Трехмерная реконструкция обратного пространства образца, полученного на катоде при E = 1.5 В/см: показаны только рефлексы в области Q < 0.03 нм⁻¹, \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 и \mathbf{b}_3 – базисные векторы (на вставке – вид сверху вдоль \mathbf{b}_3 при $\omega = 0^\circ$) (а). Профили распределения интенсивности вдоль стержней первого порядка для образцов, синтезированных на аноде (треугольники) и катоде (кружки) при $E = \pm 1.5$ В/см (б): профили интенсивности, рассчитанные по теории Вильсона для $\alpha = 0.9$ и 0.60, показаны сплошной и штриховой линиями соответственно [16] (авторское право 2010 г., Американское химическое общество).

нию дополнительного набора брэгговских отражений вдоль стержня (к двойникованию или образованию частичной дислокации Шокли) [14, 95]. Теоретические расчеты распределения интенсивности вдоль стержня с учетом форм-фактора сферических частиц для $\alpha = 0.60$ и 0.9 также представлены на рис. 8б пунктирной и сплошной линиями соответственно. Зависимость параметра α от величины приложенного поля для ОПС, выращенных с приложением электрического поля перпендикулярно подложке, показана на рис. 7б. Из рисунка видно, что пленки искусственных опалов, вырашенные на нейтральных подложках или подложках при положительной напряженности поля, демонстрируют СГПУ слоев сфер. Образцы, выращенные на катоде, демонстрируют двойниковую ГЦК-структуру, причем совершенство структуры улучшается с увеличением отрицательной напряженности поля. Однако дальнейшее увеличение отрицательной напряженности (E < -1.5 В/см) приводит к росту тонких пленок с числом слоев менее 20, что также не является хорошим показателем для дальнейшего практического использования пленок опалов, как и наличие дефектов в структуре [16].

2.2. Структура ИОПС на основе ферромагнитных материалов

После заполнения пустот ОПС материалом внедрения и удаления микросфер инвертированный опалоподобный образец представляет собой ажурную структуру последовательно чередующихся квазитетраэдров и квазиоктаэдров, соеди-





1 мкм MKM (B) МКМ 1 мкм

Рис. 10. РЭМ-изображения ИОПС на основе никеля (а, б) и кобальта (в, г): а, в – латеральное изображение плоскости пленки (111); б, г – изображение перпендикулярного скола пленки $(11\overline{1})$ для Ni и (100) для Co.

(r)

Рис. 9. ГЦК-структура ИОПС: а – изображение квазитетраэдрических и квазиоктаэдрических пустот. полученное компьютерным моделированием; б -РЭМ-изображение в плоскости (111); в - схематическое представление РЭМ-изображения.

ненных вершинами (рис. 9а). Линии соединения вершин направлены вдоль осей (111) прямой ОПС. Приставка "квази-" указывает на сильно вогнутые грани тетраэдров и октаэдров. Такая деформация позволяет описывать ИОПС как чередование сильно анизотропных (вытянутых вдоль направлений (111)) "ножек", соединяющих тетраэдры и октаэдры правильной формы. Пространственная анизотропия ферромагнитных ИОПС играет решающую роль при их намагничивании. Для описания пространственного распределения векторов локальной намагниченности на основании данных малоугловой дифракции нейтронов удобно пользоваться схемой (рис. 9г), удовлетворительно описывающей пространственное строение реальной ИОПС в плоскости (111) (рис. 9в). Для ИОПС, синтезированных из микросфер диаметром порядка 530 ± 10 нм и постоянной ГЦКрешетки $a_0 \approx 740$ нм, длина стороны октаэдра составляет примерно 220 нм, длина стороны тетраэдра ~150 нм и длина "ножки" ~160 нм. Исследования ИОПС на основе немагнитных материалов представлены для Fe₂O₃ [26, 28], TiO₂, SiO₂ [28], сверхпроводящего олова [41]. В обзоре будет приведено описание ИОПС на основе ферромагнитных материалов Ni и Co [24, 25, 27, 29, 30, 33].

На рис. 10 представлены микрофотографии ИОПС на основе никеля и кобальта. Метод растровой электронный микроскопии (РЭМ) показал гексагональное упорядочение приповерхностных слоев ИОПС с периодом, соответствующим диаметру полистирольных микросфер с учетом эффекта "спекания" 2-4% (рис. 10а, 10в). Латеральный размер упорядоченной области достигает 100 мкм для ИОПС на основе никеля и 50 мкм для ИОПС на основе кобальта. На рис. 106, 10г показаны РЭМ-изображения сколов пленок ИОПС. соответствующих плоскостям (11 $\overline{1}$) и (100) с характерными гексагональным и квадратным упорядочением микросфер.

Степень упорядочения ИОПС по глубине пленок исследовали методом малоугловой дифракции синхротронного излучения на голландскобельгийской линии BM26B DUBBLE Европейского центра синхротронных исследований (ESRF, Гренобль, Франция). На рис. 11а-11г и 12а-12в представлены картины малоугловой рентгеновской дифракции для ИОПС на основе кобальта и никеля в предположении ГЦК-структуры. Очевидно, что ИОПС должна быть полностью идентична структуре прямых опалов. На нарушение чередования послойной упаковки теперь уже заполненных тетраэдрических и октаэдрических пустот также указывают дополнительные максимумы, тяжи и удвоенные максимумы на двумерных дифрактограммах. По результатам анализа угловых зависимостей интенсивностей брэгговских рефлексов (рис. 11д, 12ж) выявлено, что большинство ИОПС обладают двойниковой ГЦК-структурой с фрагментами СГПУ. Оценка соотношения двойников ГЦК-І, ГЦК-ІІ показала, что оно составляет либо 2:3, либо 1:1 для всех исследованных образцов. ГПУ-фаза не на-



Рис. 11. Картины малоугловой рентгеновской дифракции в ИОПС на основе кобальта [30] при ω : 0° (а), 19° (б), 35° (в), 54° (г). Дополнительные максимумы, тяжи, соединяющие брэгговские рефлексы, и удвоенные максимумы показаны стрелками. Зависимость от угла ω интенсивности брэгговских рефлексов (д). (Авторское право 2011 г., Американское физическое общество).

блюдается, а СГПУ-фаза присутствует во всех образцах, что объясняется конечными толщинами пленок ИОПС и нарушением чередования слоев *А*, *В* и *С*. Дифракционные максимумы в случае всех исследованных ИОПС хорошо выражены, достаточно узкие и наблюдаются в "идеальных" ГЦК-позициях, значит, плотность дефектов упаковки достаточно низкая.

Таким образом, заполнение пустот опаловой матрицы методом электрохимического осаждения не приводит к разрушению ее структуры, и ИОПС полностью наследуют структуру матрицы.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ИНВЕРТИРОВАННЫХ ОПАЛОВ: МАЛОУГЛОВАЯ ДИФРАКЦИЯ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ НЕЙТРОНОВ

3.1. Краткое теоретическое введение

Медленные нейтроны при взаимодействии с кристаллом не вызывают переход атомов в возбужденные состояния, а лишь переориентируют их спины. Эффективное сечение рассеяния нейтрона на единицу телесного угла $d\Omega$ и единичный интервал энергии dE_{k_x} записываются как [96]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_{k_n}} = \frac{m_n^2}{\left(2\pi\hbar\right)^3} \frac{k_s}{k_i} W_{k_s S_n^*, k_i S_n^*},\tag{3}$$

где m_n — масса нейтрона, $W_{k_s S'_n, k_i S_n}$ — вероятность перехода нейтрона из начального состояния $|k_i S_n\rangle$ в конечное $|k_s S'_n\rangle$, S_n — спин нейтрона.

$$W_{k_{s}S_{n}^{'},k_{i}S_{n}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{nn_{0}} \wp_{n_{0}} \left| \left(n_{0} \left| V_{k_{i}k_{s}} \right| n \right) \right|^{2} \times \delta(E_{k_{i}} - E_{k_{s}} - E_{n} + E_{n_{0}}),$$
(4)

где \wp_{n_0} — оператор спиновой плотности в падающем пучке, $V_{k_sk_i}$ — матричный элемент оператора взаимодействия нейтрона с кристаллом, определяемый импульсными состояниями нейтрона, E_{k_i} , E_{k_s} — энергия нейтрона в начальном и конечном состояниях, E_n , E_{n_0} — энергия кристалла в начальном и конечном состояниях.

При рассеянии нейтронов в магнетиках энергия взаимодействия описывается четырьмя вкладами: энергией взаимодействия с ядрами, энергией магнитного взаимодействия с электронами, энергией взаимодействия нейтрона с электронами и энергией магнитного взаимодействия с магнитными моментами ядер [97—101]. Два последних вклада очень малы и обычно не принимаются во внимание.

Временной формализм в борновском приближении рассеяния нейтронов веществом разработан в [98, 99, 102]. Энергия взаимодействия нейтрона с системой ядер описывается псевдопотенциалом. Амплитуда рассеяния медленных нейтронов не зависит от угла рассеяния, поэтому псевдопотенциал записывается в виде оператора V с матричными элементами:

$$V_{k_sk_i} = \sum_j (A_j + B_j(S_n I)) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j), \qquad (5)$$

где A_j и B_j – константы, I – спин ядра.

В случае упругого когерентного рассеяния $(\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s)$ с учетом тепловых смещений атомов, подставляя выражения (5) и (4) в (3) и интегрируя по энергии рассеяния нейтронов, получим выражение для ядерного рассеяния:

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

$$\frac{d\sigma_0}{d\Omega} = \frac{m_n^2 2\pi N}{\hbar^4 V_0} S(Q) \sum_b \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{b}) \exp(-2W_Q), \quad (6)$$

где V_0 — объем элементарной ячейки, **b** — вектор обратной решетки, W_Q — тепловой фактор Дебая—Уоллера. Выражение (6) записано для случая, когда в одной элементарной ячейке содержится несколько атомов, а сумма фаз по всем атомам разбивается на сумму по атомам в пределах одной элементарной ячейки и сумму по всем элементарным ячейкам. Таким образом, из уравнения (6) видно, что упругое когерентное рассеяние нейтронов на системе ядер дает резкие максимумы, определяемые формулой Вульфа—Брэгга: $\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i = \mathbf{b}.$

Под магнитным взаимодействием нейтрона с электронами следует понимать взаимодействие магнитного поля, порождаемого нейтроном, с токами электронов, образующих незамкнутые оболочки атомов кристалла. Матричный элемент оператора магнитного взаимодействия имеет вид [103]:

$$V_{k_{j}k_{i}} = \frac{4\pi\hbar^{2}}{m} r_{0}\gamma \sum_{j} F_{j}(Q) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_{j})(\hat{S}_{j}, S_{n} - (eS_{n})e), (7)$$

где $r_0 = e^2/m_0c^2$ – электромагнитный радиус электрона, $F_j(Q)$ – функция, характеризующая распределение спиновой плотности в *j*-м атоме, **e** = $= \mathbf{Q}/|\mathbf{Q}|$ – единичный вектор рассеяния, \hat{S}_j – оператор спина атома *j*, $\gamma = 1.93$ – величина магнитного момента нейтрона в единицах магнетона Бора.

Подставляя выражения (7) и (4) в (3) и интегрируя по энергии рассеяния нейтронов, получим выражение для упругого когерентного магнитного рассеяния с учетом влияния тепловых колебаний решетки:

$$\frac{d\sigma_0}{d\Omega} = (r_0\gamma)^2 S^2(Q) F^2(Q) [1 - (\mathbf{em})^2]^2 \frac{(2\pi)^3 N}{V_0} \times \sum_b \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{b}) \exp(-2W_Q),$$
(8)

где **m** — единичный вектор в направлении спонтанного магнитного момента кристалла, формфактор $F_j(Q) = F(Q)$ и структурный фактор $S_j(Q) = S(Q)$ не зависят от номера узла, поэтому вынесены за знак суммы.

В случае ферромагнетика между атомными спинами существует сильное обменное взаимодействие, приводящее к их спонтанной упорядоченности, поэтому всякая переориентация спина отдельного атома связана с затратой энергии на противодействие обменным силам. Из теории ферромагнетизма также известно, что среднее значение компонент спинов, перпендикулярных направлению спонтанного момента, равно нулю. Это учитывали при выводе (8). Из выражения (8) видно, что при рассеянии нейтронов в ферромаг-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

нетике возникают когерентные максимумы интенсивности при углах, также соответствующих условиям Вульфа—Брэгга. Эти максимумы накладываются на максимумы интенсивности ядерного рассеяния. Угловая зависимость когерентного упругого магнитного рассеяния значительно сложнее соответствующего ядерного рассеяния, поскольку оно определяется дополнительно угловой зависимостью магнитного форм-фактора, а также фактора $1 - (\mathbf{em})^2$, зависящего от ориентации вектора рассеяния по отношению к вектору **m** спонтанного магнитного момента.

Для рассеяния поляризованных нейтронов характерна интерференция ядерного и магнитного вкладов. Матричный элемент псевдопотенциала интерференционного рассеяния аналогично (5) и (7) имеет вид:

$$V_{k_{s}k_{i}} = \sum_{j} \left(A_{j} + \frac{1}{2} B_{j}(S_{n}I) \right) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_{j}) - \frac{4\pi\hbar^{2}}{m} r_{0}\gamma \times \frac{1}{2} \sum_{j} F_{j}(Q) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_{j}) (\hat{S}_{j}, S_{n} - (eS_{n})e).$$
(9)

Подставляя (9) в (4), затем в (3) и пренебрегая взаимодействием системы спинов с решеткой, получаем для интерференционного члена:

$$\frac{d\sigma_0}{d\Omega} = \frac{m_n}{\pi} r_0 \gamma S(Q) F(Q) (P_0 \langle m_{\perp Q} \rangle) \times \\ \times \sum_b \delta(Q-b) \exp(-2W_Q),$$
(10)

где $\mathbf{m}_{\perp \mathbf{Q}} = \mathbf{m} - (\mathbf{e} \times \mathbf{m})\mathbf{e}$. Более общий вид уравнений эффективного сечения рассеяния частиц со спином 1/2, нормированного на единицу телесного угла, представлен в [99, 102, 104].

Из уравнений (6), (8) и (10) следует, что ядерный и магнитный вклады в сечение рассеяния не зависят от поляризации нейтронов, а интерференционный вклад пропорционален \mathbf{P}_0 . Каждый вклад при этом пропорционален структурному фактору S(Q) – результату дифракции на периодической структуре и форм-фактору F(Q) – результату рассеяния на элементе этой структуры. Таким образом, полное сечение малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов на магнитной структуре состоит из трех слагаемых:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_{k_s}} = \frac{d^2\sigma_{_{\mathfrak{R}\mathfrak{A}}}}{d\Omega dE_{k_s}} + \frac{d^2\sigma_{_{\mathfrak{M}\mathfrak{A}}\mathfrak{F}\mathfrak{H}}}{d\Omega dE_{k_s}} + \frac{d^2\sigma_{_{\mathfrak{H}\mathfrak{H}}}}{d\Omega dE_{k_s}},\qquad(11)$$

где

$$\frac{d^2 \sigma_{_{\mathrm{SIR}}}}{d\Omega dE_k} \sim \left| A_n S(Q) F(Q) \right|^2, \qquad (12)$$

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{MATH}}}{d\Omega dE_{k_s}} \sim \left| A_m m_{\perp Q} S(Q) F(Q) \right|^2, \qquad (13)$$

$$\frac{d^2 \sigma_{_{\rm HHT}}}{d\Omega dE_{k_s}} \sim 2(P_0 m_{\perp Q}) A_n A_m \left| S(Q) F(Q) \right|^2.$$
(14)

Здесь $A_n = bN_0$ и $A_m = pN_0$ – амплитуды ядерного и магнитного рассеяния, b – длина когерентного рассеяния ядра, p – длина магнитного когерентного рассеяния атома, N_0 – количество атомов в единице объема вещества. Структурный фактор определяется выражением (1), где суммирование ведется по положениям центров рассеивающих элементов. S(Q) имеет максимумы, когда Q равно векторам обратной решетки $\mathbf{b} = h\mathbf{b}_1 + t\mathbf{b}_2 + \zeta\mathbf{b}_3$, где h, t и ζ – целые числа [105]. Форм-фактор определяется выражением (2).

В общем случае для наблюдения малоугловой дифракции длина когерентности излучения *l*_c должна быть много больше, чем период изучаемой структуры d [105]. В направлении, поперечном падающему излучению, когерентная длина $(l_{\rm tr} = \lambda \psi)$ определяется в основном угловым размером источника излучения Ψ , видимым с позиции образца. Это позволяет исследовать упорядочение в направлении, поперечном пучку, на расстоянии $L = l_{tr}/d$ периодов решетки. Фактически поперечная длина когерентности определяет как минимальную ширину дифракционных максимумов, так и ограничивает сверху число порядков видимых отражений. В направлении, параллельном пучку, когерентная длина $l_{\text{long}} = \lambda^2 / \Delta \lambda \sin^2 \theta$ определяется в основном спектральной шириной линии источника и углом отражения [80].

3.2. Эксперимент

Магнитные свойства инвертированных опалов исследуют методом малоугловой дифракции поляризованных нейтронов на стандартных установках по рассеянию нейтронов на малые углы: SANS-2 исследовательского реактора FRG-1 в г. Геестхахт (Германия), SANS-1 исследовательского реактора FRM-II [106] в г. Мюнхен (Германия), D33 [107] исследовательского реактора ILL в г. Гренобль (Франция) и других. Пучок нейтронов должен иметь начальную поляризацию не ниже $P_0 = 0.95$, длину волны $\lambda \sim 1.3$ нм, отношение $\Delta\lambda/\lambda = 0.1$ и расходимость пучка 1.0 мрад. Для регистрации рассеянных нейтронов двухкоординатный детектор устанавливают на расстоянии от образца, позволяющем перекрывать диапазон переданных импульсов от 0.002 до 0.2 нм⁻¹. Флиппер при включении поворачивает на 180° спин нейтрона по отношению к ведущему магнитному полю. Внешнее магнитное поле величиной до 50 кЭ прикладывают перпендикулярно направлению распространения нейтронной волны (рис. 13). Такая геометрия эксперимента позволяет получать и интерпретировать дифракционные картины с направлениями вектора распространения

излучения и вектора внешнего магнитного поля вдоль определенных кристаллографических направлений ИОПС. Дополнительно внешнее магнитное поле было ориентировано вдоль двух кристаллографических направлений ИОПС: [121] – геометрия 1 и [110] – геометрия 2.

В эксперименте измеряют зависимость интенсивности рассеяния нейтронов от переданного импульса при поляризации нейтронов параллельно $I(Q,+P_0)$ и антипараллельно $I(Q,-P_0)$ внешнему магнитному полю (рис. 13). Часть интенсивности нейтронного рассеяния, не зависящая от поляризации, определяется как сумма ядерного и магнитного сечений рассеяния:

$$I(Q) = (I(Q, +P_0) + I(Q, -P_0))/2.$$
(15)

Магнитная составляющая интенсивности рассеяния определяется как разница интенсивностей рассеяния

$$I_{H}(Q) = I(Q, H) - I(Q, H_{\rm C})$$
(16)

в образце в двух принципиально различных состояниях: частично или полностью намагниченного I(Q,H) в поле H конечной величины и полностью размагниченного $I(Q,H_C)$ в $H = H_C$, где H_C – коэрцитивная сила. Рассеяние, зависящее от поляризации нейтронов (интерференционный вклад), определяется как

$$\Delta I(Q) = (I(Q, +P_0) - I(Q, -P_0))/2.$$
(17)

При таком подходе $I_H(Q)$ и $\Delta I(Q)$ не содержат ядерного вклада. А также из кривой рассеяния можно выделить малоугловой диффузный фон, регистрируемый из-за несовершенства структуры опалов, и анализировать только интенсивность брэгговских рефлексов, появляющихся вследствие рассеяния на крупномасштабной ИОПС. Теоретическая интенсивность ядерного, магнитного и интерференционного вкладов в упругое когерентное рассеяние на ИОПС рассчитывается по формулам (6), (8) и (10) с форм-фактором рассеивающих элементов ИОПС, идентичным форм-фактору сферической частицы (2).

3.3. Особенности распределения векторов локальной намагниченности в инвертированных опалах

На рис. 14 показаны картины малоугловой дифракции нейтронов для ИОПС на основе кобальта и никеля при $H_{\parallel [\bar{1}2\bar{1}]} = 2 \text{ к} \Theta$ (геометрия 1). В диапазоне малых углов длины ядерного и магнитного когерентного рассеяния атомов кобальта равны: $b_{\rm Co} = 0.25 \times 10^{-12}$ см и $p_{\rm Co} = 0.47 \times 10^{-12}$ см. Для атомов никеля $b_{\rm Ni} = 1.03 \times 10^{-12}$ см и $p_{\rm Ni} = 0.16 \times 10^{-12}$ см. Из отношений *b* и *p* следует, что величина магнитного вклада для кобальта будет в 2 раза выше ядерного, в то время как для никеля – в 6.5 раза



Рис. 12. Картины малоугловой рентгеновской дифракции в ИОПС на основе никеля при ω : 0° (а), 35° (б), 54° (в). Наборы брэгговских рефлексов структуры ГЦК-I (г–е) в геометрии эксперимента, соответствующей картинам (а–в): дополнительные максимумы, тяжи, соединяющие брэгговские рефлексы, и удвоенные максимумы показаны стрелками. Зависимость от угла ω интенсивности брэгговских рефлексов (ж).

меньше. Очевидно, что исследования магнитных свойств методом малоугловой дифракции нейтронов лучше проводить для ИОПС на основе кобальта, чем для ИОПС на основе никеля. Однако благодаря заметно большему значению $b_{\rm Ni}$ по сравнению с $b_{\rm Co}$ на дифракционной картине ИОПС Ni регистрируется в 3 раза большее количество отражений с высшими порядками дифракции (рис. 14), что удобно для аттестации структуры образца и при достаточной интенсивности падающего потока нейтронов вполне конкурентно с исследованиями синхротронными методиками.

Для правильного учета магнитного и интерференционного рассеяния необходимо провести анализ зависимости интенсивности от α — угла между направлениями вектора рассеяния **Q** и

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

внешнего магнитного поля $\mathbf{H} \| \mathbf{P}_0$ (рис. 14). Интенсивность полного сечения нейтронного рассеяния $I(Q,\alpha)$ в случае брэгговских рефлексов типа 202 при Q = 0.024 нм⁻¹ для намагниченных образцов ИОПС на основе кобальта и никеля представлена на рис. 15а, 15в. Суммирование интенсивности рассеяния нейтронов проводили внутри кольца (рис. 14). Для каждого образца хорошо видны шесть эквидистантных максимумов одинаковой интенсивности с периодичностью 60°, соответствующих рассеянию нейтронов на кристаллографических плоскостях (022), (202) и (220) ИОПС (рис. 16). Интенсивность максимумов удовлетворительно описывается тремя вкладами: диффузным фоновым рассеянием Ibe, показанным горизонтальной пунктирной линией, и сум-



Рис. 13. Схема эксперимента по малоугловой дифракции нейтронов с геометрией вращения образца под пучком нейтронов.



Рис. 14. Карты малоугловой дифракции нейтронов для ИОПС на основе кобальта (а) и никеля (б) при $H_{||[\bar{1}2\bar{1}]} = 2 \ \kappa \Im$ (геометрия 1).

мой ядерного и магнитного рассеяния (сплошные линии на рис. 15а, 15в).

Как следует из выражений (8) и (10), интенсивность магнитного вклада пропорциональна $|\mathbf{m}_{\perp Q}|^2$, интенсивность интерференционного вклада пропорциональна $(P_0 \langle \mathbf{m}_{\perp Q} \rangle)^2$, а зависимость двух вкладов от азимутального угла α должна быть пропорциональна $\sin^2 \alpha$ для полностью и однородно намагниченного образца. Из рис. 15г видно, что ИОПС Ni действительно характеризуется однородной намагниченностью, а ИОПС на основе кобальта (рис. 15б) демонстрирует анизотропию распределения векторов локальной намагниченности, жестко ориентированных в плоскостях {202}, т.е. плоскости (022), (202) и (220) (рис. 16) намагничены неоднородно вдоль направления внешнего магнитного поля. На рис. 16 показан базовый элемент магнитной структуры ИОПС – квазитетраэдр-квазиоктаэдр-квазитетраэдр, полиэдры соединены вершинами вдоль направления [111]. Бесконечное число трансляций такого элемента вдоль осей (111) со строгим соблюдением очередности ...-тетраэдроктаэдр-тетраэдр-октаэдр-... позволяет построить трехмерную магнитную ИОПС. Очевидно, что кристаллографические оси (111), определяющие пространственную анизотропию ИОПС, лежат в плоскостях (022), (202) и (220). Таким образом, анализ величин магнитного и интерференционного вкладов в интенсивность брэгговского рассеяния на этих плоскостях позволит определить магнитную анизотропию исследуемых объектов.



Рис. 15. Зависимость для ИОПС на основе кобальта (а, б) [30] и никеля (в, г) от угла α поляризационно независимого I (а, в) и поляризационно зависимого ΔI (б, г) вкладов в интенсивность нейтронного рассеяния в случае брэгговских рефлексов типа 202 при $H_{\parallel\mid\mid\overline{12}\overline{11}\mid} = 2 \ \kappa \Im$ (геометрия 1). Зависимости $\Delta I(\alpha)$ аппроксимированы функцией sin² α (сплошные кривые). (Авторское право 2011 г., Американское физическое общество).

Данные малоугловой дифракции нейтронов были получены в двух вариантах геометрии эксперимента, что позволило устанавливать углы α между **H** и плоскостями {202} (или между магнитным полем и вектором **Q**) 30° и 90° (геометрия 1),



Рис. 16. Базовый элемент магнитной структуры ИОПС и две ориентации магнитного поля: $\mathbf{H} \| [\overline{1} \ 2 \overline{1}]$ и $\mathbf{H} \| [\overline{1} \ 1 0]$. Выделены рассеивающие плоскости (022), (202) и (220).

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

0° и 60° (геометрия 2). На дифракционных картинах (рис. 17) кроме брэгговских рефлексов, соответствующих рассеянию на плоскостях {202}, присутствуют максимумы от фазы СГПУ непосредственно под поглотителем прямого пучка (квадрат в центре картины).

На рис. 18а, 18г показаны зависимости интенсивности полного (ядерного и магнитного) нейтронного рассеяния от переданного импульса



Рис. 17. Карты малоугловой дифракции нейтронов в диапазоне $Q \le 0.036 \text{ нм}^{-1}$ для ИОПС на основе кобальта, полученные: а – в геометрии 1 при $H_{\parallel [\bar{1}2\bar{1}]} = 2 \text{ к}\Im$; 6 – в геометрии 2 при $H_{\parallel [\bar{1}10]} = 2 \text{ к}\Im$.



Рис. 18. Зависимости для ИОПС на основе кобальта (а–в) [30] и никеля (г–е) от переданного импульса интенсивности: полного нейтронного рассеяния (а, г); зависящего от магнитного поля $I_H(Q)$ (б, д); интерференционного рассеяния $\Delta I(Q)$ (в, е). $H = 2 \ \kappa \Im$, $\alpha = 90^{\circ}$. (Авторское право 2011 г., Американское физическое общество).

I(Q) при направлении вектора рассеяния **Q** вдоль оси $[20\overline{2}]$ ($\alpha = 90^{\circ}$, геометрия 1). Суммирование проводили в секторе углов $\pm 10^{\circ}$ (рис. 17, штриховые линии). Как было отмечено выше, интенсивность полного нейтронного рассеяния не зависит от поляризации и описывается четырьмя вкладами: когерентными ядерным и магнитным и некогерентными (или диффузными) ядерным и магнитным. Когерентные компоненты дают вклад в интенсивность брэгговских максимумов – в данном случае (рис. 18а, 18г) при Q = 0.024 нм⁻¹ для ИОПС Со и Q = 0.027 нм⁻¹ для ИОПС Ni. Положения наблюдаемых рефлексов в Q-пространстве соответствуют ГЦК-структуре. Некогерентные компоненты дают вклад в интенсивность рассеяния в области очень малых углов при $Q \le 0.018$ нм⁻¹.

Составляющая рассеяния, зависящая от магнитного поля $I_H(Q)$, представлена на рис. 186, 18д.

Как следует из уравнения (8), максимальный вклад когерентного магнитного рассеяния должен наблюдаться при Н, равном полю насыщения, и описывается системой магнитных рефлексов с положениями, соответствующими максимумам сечения ядерного рассеяния, т.е. суммой гауссианов для каждого брэгговского рефлекса, позиции которых определены ГЦК-структурой. Максимальный вклад некогерентного (диффузного) магнитного рассеяния будет давать доменная магнитная структура, которая для образцов ферромагнитных ИОПС характерна при $H = H_{\rm C}$. Величина диффузного вклада в магнитное рассеяние описывается квадрированным уравнением Лоренца $I(Q) = A_D/(Q^2 + k^2)^2$, k – обратный корреляционный радиус, A_D – амплитуда. На рис. 186, 18д сплошной линией показан результат аппроксимации экспериментальных данных, а получен-



Puc. 19. Полевые зависимости для ИОПС на основе никеля при $\alpha = 90^\circ$ (рефлекс $20\overline{2}$, геометрия 1) (a–в) и при $\alpha = 60^\circ$ (рефлекс $02\overline{2}$, геометрия 2) (г–е) амплитуд интерференционного (a, г) [27], магнитного (б, д) и диффузного (в, е) [27] вкладов в сечение нейтронного рассеяния (авторское право 2009 г., Американское физическое общество).

ные параметры в зависимости от внешнего магнитного поля показаны на рис. 19б, 19д, 19в, 19е и 20б, 20д, 20и, 20в, 20е, 20к для ИОПС Ni и Co соответственно. Оказалось, что обратный корреляционный радиус k не зависит от магнитного поля и равен 0.004 нм⁻¹ для ИОПС Ni и 0.016 нм⁻¹ для ИОПС Co.

Очевидно, что, определяя магнитную составляющую интенсивности рассеяния как $I_H(Q) = I(Q,H) - I(Q,H_C)$, также вычитаем вклад ядерного рассеяния, так как он не зависит от величины внешнего магнитного поля. Таким образом, интенсивности дифракционного максимума и малоуглового фона на рис. 186, 18г имеют чисто магнитную природу. На рис. 19в, 19е и 20в, 20е, 20к представлены зависимости амплитуды диффузного вклада A_D от величины магнитного поля для вариантов геометрии 1 и 2. Как и следовало ожидать, амплитуда вклада, описывающего рассеяние на доменах, максимальна при $H = H_C$ и

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

убывает с ростом напряженности внешнего магнитного поля, исчезая при различных H в зависимости от угла α .

Полевые зависимости амплитуды когерентного магнитного вклада С_м приведены на рис. 196, 19д и 20б, 20д, 20и. В случае геометрии 2 интенсивность магнитных рефлексов $2\overline{2}0$ и $\overline{2}20$ (рис. 17б) должна быть равна нулю, поскольку для них $\mathbf{m} \| \mathbf{Q}$ и, следовательно, $\mathbf{m}_{\perp \mathbf{Q}} = 0$, что и наблюдается в эксперименте. Для дальнейшей интерпретации результатов, полученных для ИОПС Со, интенсивность дифракционных максимумов $\overline{2}20$ и $2\overline{2}0$ в геометрии 2 использовали как нормировку (ядерный вклад C_N) амплитуды магнитного C_M и интерференционного $C_{\rm INT}$ вкладов. К сожалению, в случае ИОПС Ni нормировка на величину ядерной составляющей интенсивности рассеяния совершенно бессмысленна, так как величина магнитного вклада для кобальта в 2 раза выше



Рис. 20. Полевые зависимости для ИОПС на основе кобальта (геометрия 1) при $\alpha = 90^{\circ}$ (а–в), 30° (г–е) и 60° (геометрия 2) (ж–и) [30] амплитуд интерференционного (а, г, ж), магнитного (б, д, з) и диффузного (в, е, и) вкладов в сечение нейтронного рассеяния. (Авторское право 2011 г., Американское физическое общество).

ядерного, а для никеля — в 6.5 раза меньше, как уже было отмечено выше. Поэтому такая нормировка приведет к уменьшению величин C_M и C_{INT} в случае ИОПС Ni, что еще больше затруднит интерпретацию результатов.

Магнитные рефлексы $02\overline{2}$, $20\overline{2}$, $0\overline{2}2$ и $\overline{2}02$ эквивалентны по отношению к направлению внешнего магнитного поля, так как угол между **H** и **Q** для них составляет $\alpha = 60^{\circ}$ (рис. 176). Следовательно, их интенсивность можно усреднить для улучшения статистики. Аналогично в случае геометрии 1 (рис. 17а) усредняли интенсивности рефлексов $20\overline{2}$ и $\overline{2}02$ (угол $\alpha = 90^{\circ}$), а также четырех эквивалентных рефлексов $02\overline{2}$, $2\overline{2}0$, $0\overline{2}2$ и $\overline{2}20$ (угол $\alpha = 30^{\circ}$).

Импульсные зависимости интерференционного вклада в рассеяние $\Delta I(Q)$ при $\mathbf{Q} \| [20\overline{2}]$ и $H = 2 \ \kappa \Im$ показаны на рис. 18в, 18е для ИОПС Со и Ni соответственно. Наличие максимумов интерференционного рассеяния, точно совпадающих с дифракционными максимумами ядерной структуры, свидетельствует о том, что магнитная и ядерная структуры скоррелированы. Качественно полевые зависимости амплитуды интерференционного вклада для $\alpha = 90^{\circ}$, 60° и 30° мало отличаются друг от друга как в случае ИОПС Ni (рис. 19а, 19г), так и в случае ИОПС Со (рис. 20а, 20г, 20ж). Из рисунков видно, что $C_{\rm INT}$ имеет тенденцию к насыщению при H > 300 Э и демонстрирует гистерезисное поведение с коэрцитивной силой $H_{\rm C}$ при $H \approx 170 \pm 30$ Э, которая соответствует полностью размагниченному образцу.

Как следует из уравнения (10), интерференционный вклад пропорционален проекции средней намагниченности $\langle \mathbf{m} \rangle$ на направление внешнего магнитного поля **H**, т.е. кривые полевых зависимостей амплитуды интерференционного вклада должны быть идентичны кривым перемагничивания, измеренным на СКВИД-магнитометре. Однако очевидна и разница между полевыми зависимостями интерференционного вклада и кривой перемагничивания, которая представляет собой намагниченность, просуммированную по всему *Q*-пространству. А малоугловая дифракция поляризованных нейтронов позволяет определить конкретную величину намагниченности в конкретной точке *Q*-пространства. Это определяющее преимущество методик рассеяния поляризованных нейтронов перед другими физическими методами исследования магнитных структур.

Для полностью намагниченного образца ИОПС на основе кобальта ($H \ge 2 \text{ к} \Im$) отношение C_M/C_N не может превышать $(p_{\rm Co}/b_{\rm Co})^2 = 3.53$, а отношение C_{INT}/C_N не может быть больше, чем $2P_0(p_{C_0}/b_{C_0}) = 3.76P_0 \approx 3.57$. В случае однородно намагниченного образца должно выполняться отношение интенсивностей для чистого магнитного $(C_M/C_N)\sin^2\alpha$ и интерференционного $(C_{INT}/C_N)\sin^2\alpha$ вкладов: $I(\alpha = 90^\circ)$: $I(\alpha = 60^\circ)$: $I(\alpha = 30^\circ)$: $I(\alpha =$ $= 0^{\circ}$) = 1 : 0.75 : 0.25 : 0. Количественное сравнение экспериментальных зависимостей C_{INT}(H) друг с другом для $\alpha = 90^\circ$, 60° и 30° , определяющих величину проекции суммарной намагниченности в плоскостях (202), (220) и (022) (рис. 16) на направление внешнего магнитного поля, говорит о том, что плоскости (202), (220) и (022) намагничены неоднородно. Действительно, теоретическая оценка интерференционного вклада при $\alpha = 90^{\circ}$, 60° и 30° дает значения 3.57, 2.75 и 0.88 соответственно в случае однородного намагничивания. Однако в эксперименте значения C_{INT}/C_N полностью намагниченного образца ИОПС на основе кобальта равны 2.7, 2.9, 1.7 (рис. 20а, 20ж, 20г).

Полевые зависимости амплитуды магнитного когерентного вклада, нормированной на амплитуду ядерного вклада C_M/C_N , в случае ИОПС на основе кобальта представляют собой гистерезис с хорошо выраженным минимумом при $H = H_{C}$, определяющим размагниченное состояние образца (рис. 20б, 20д, 20и). Наличие гистерезиса и положение минимума на зависимостях C_M/C_N хорошо коррелируют с гистерезисом и положением минимума на полевых зависимостях диффузного вклада А_D (рис. 20в, 20е, 20к), что подтверждает предложенную выше модель доменной магнитной структуры, которая для образцов ферромагнитных ИОПС характерна вблизи коэрцитивного поля. Действительно, максимум диффузного рассеяния соответствует появлению магнитных доменов, минимум магнитного дифракционного пика — распаду когерентной магнитной структуры. Эти два процесса, очевидно, должно быть хорошо скоррелированы. Так как магнитная структура разрушается при $H_{\rm C}$, отсутствует и вклад интерференции магнитной и ядерной структур, т.е. $C_{\text{INT}}/C_N = 0$. Таким образом, магнитное поведе-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

ние трех параметров C_{INT} , C_M и A_D является самосогласованным (рис. 19, 20).

Сложное поведение интенсивностей рассеяния в зависимости от поля для рефлексов различных типов связано с необычным распределением плотности магнитной индукции в ферромагнитных ИОПС, определяемой сложной геометрической формой базового элемента данной структуры (рис. 9а, 9б, 16). Но прежде чем перейти к описанию модели распределения векторов локальной намагниченности в ферромагнитных ИОПС, обратим внимание еще на два интересных факта, полученных из данных малоугловой дифракции нейтронов. Первое (рис. 20д) – усредненная интенсивность когерентного вклада C_M/C_N для ИОПС на основе кобальта в случае брэгговских рефлексов 02 $\overline{2}$, 2 $\overline{2}$ 0, 0 $\overline{2}$ 2 и $\overline{2}$ 20 ($\alpha = 30^{\circ}$) увеличивается с увеличением напряженности магнитного поля, не проявляя насыщения вплоть до $H = 2 \text{ к} \Im$. Это также связано с уменьшением соответствующей усредненной интенсивности диффузного рассеяния А_D с ростом Нбез изменения наклона зависимости в больших полях (рис. 20е). Это означает, что плоскости {022} не намагничиваются в поле $H = 2 \ \kappa \Im$ в отличие от плоскостей {202} с ориентацией Н в геометрии 1. Второе – несмотря на плохую статистику измерения магнитного вклада в малоугловую дифракцию поляризованных нейтронов на ИОПС на основе никеля из-за малой длины магнитного когерентного рассеяния по сравнению с длиной ядерного когерентного рассеяния ($p_{\rm Ni} = = 0.16 \times 10^{-12}$ и $b_{\rm Ni} = 1.03 \times 10^{-12}$ со-ответственно), на рис. 19д достаточно хорошо видно, что C_M ступенчато зависит от H с двумя значениями критических полей $H_{\rm C1}$ и $H_{\rm C2}$ порядка 0.2 и 1 кЭ соответственно.

Сечение рассеяния нейтронов для намагниченной ИОПС можно легко вычислить, используя (8) для магнитного вклада и (10) для интерференционного вклада, в предположении, что вектор намагниченности базового структурного элемента ИОПС (рис. 16) может быть направлен преимущественно вдоль трех кристаллографических осей с наименьшими индексами – $\langle 001 \rangle$, $\langle 011 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Тогда в случае геометрии 1 интенсивность магнитного вклада в брэгговский рефлекс $20\overline{2}$ (сумма проекций векторов локальной намагниченности на плоскость $(20\overline{2})$) запишется в виде:

$$I_{M}(20\overline{2}) \sim V_{[\overline{1}1\overline{1}]}m_{[\overline{1}1\overline{1}]}^{2} + V_{[\overline{1}0\overline{1}]}m_{[\overline{1}0\overline{1}]}^{2} + V_{[010]}m_{[010]}^{2} + V_{[01\overline{1}]}m_{[01\overline{1}]}^{2}\cos^{2}30^{\circ} + V_{[\overline{1}10]}m_{[\overline{1}10]}^{2}\cos^{2}30^{\circ} + V_{[\overline{1}10]}m_{[\overline{1}0\overline{1}]}\cos^{2}45^{\circ} + V_{[\overline{1}0\overline{1}]}m_{[00\overline{1}]}\cos^{2}45^{\circ} + V_{[\overline{1}1\overline{1}]}m_{[1\overline{1}1]}^{2}\cos^{2}55^{\circ} + V_{[11\overline{1}]}m_{[11\overline{1}]}^{2}\cos^{2}55^{\circ},$$

$$(17)$$

а интенсивность магнитного вклада в брэгговский рефлекс $02\overline{2}$ (сумма проекций векторов локальной намагниченности на плоскость (022)) запишется в виде:

$$I_{M}(02\overline{2}) \sim V_{[\overline{1}11]}m_{[\overline{1}11]}^{2} + V_{[\overline{1}00]}m_{[\overline{1}00]}^{2} + V_{[\overline{1}10]}m_{[\overline{1}01]}^{2}\cos^{2}30^{\circ} + V_{[\overline{1}0\overline{1}]}m_{[\overline{1}0\overline{1}]}\cos^{2}30^{\circ} + V_{[\overline{1}0\overline{1}]}m_{[\overline{1}0\overline{1}]}\cos^{2}45^{\circ} + V_{[00\overline{1}]}m_{[00\overline{1}]}\cos^{2}45^{\circ} + V_{[1\overline{1}\overline{1}]}m_{[\overline{1}1\overline{1}]}\cos^{2}55^{\circ} + V_{[1\overline{1}\overline{1}]}m_{[\overline{1}1\overline{1}]}\cos^{2}55^{\circ},$$
(18)

где $V_{[hkl]}$ — объем рассеивающего элемента, намагниченного вдоль направления [hkl]. Уравнения (17) и (18) можно упростить, если предположить, что распределение локальной намагниченности в значительной степени зависит от анизотропии формы базовых элементов (рис. 16), образующих структуру ИОПС. То есть векторы локальной намагниченности должны ориентироваться вдоль осей легкого намагничивания ИОПС: $[11\overline{1}]$, $[\overline{1}11]$ и [111] (сильно анизотропные "ножки", соединяющие тетраэдры и октаэдры правильной формы (рис. 9а, 9б)). Отметим, что ось [111] является трудной осью намагничивания, так как направлена перпендикулярно плоскости пленочного образца, вдоль которой прикладывается магнитное поле. Поэтому модель намагниченности базового элемента, которая будет в дальнейшем использована для интерпретации экспериментальных данных, основывается на преимущественном распределении векторов локальной намагниченности вдоль трех выбранных кристаллографических осей: [111], [11] и [111]. Таким образом, уравнения (17) и (18) переписываются как:

$$I_{M}(20\overline{2}) \sim V_{[\overline{1}1\overline{1}]} m_{[\overline{1}1\overline{1}]}^{2} + V_{[\overline{1}11]} m_{[\overline{1}11]}^{2} \cos^{2} 55^{\circ} + V_{[11\overline{1}]} m_{[11\overline{1}]}^{2} \cos^{2} 55^{\circ}$$
(19)

И

$$I_{M}(02\overline{2}) \sim V_{[\overline{1}11]} m_{[\overline{1}1\overline{1}]}^{2} + V_{[\overline{1}1\overline{1}]} m_{[\overline{1}1\overline{1}]}^{2} \cos^{2} 55^{\circ} + V_{[11\overline{1}]} m_{[11\overline{1}]}^{2} \cos^{2} 55^{\circ}.$$

$$(20)$$

Сечение рассеяния нейтронов для интерференционного вклада (суммарная проекция векторов локальной намагниченности на направление внешнего магнитного поля) в геометрии 1 с учетом сказанного выше имеет вид для брэгговского рефлекса 202:

$$\Delta I(20\overline{2}) \sim V_{[\overline{1}1\overline{1}]} m_{[\overline{1}1\overline{1}]} \cos 19^{\circ} + + V_{[\overline{1}11]} m_{[\overline{1}11]} \cos 55^{\circ} \cos 35^{\circ} + + V_{[11\overline{1}]} m_{[11\overline{1}]} \cos 55^{\circ} \cos 35^{\circ}$$
(21)

и для брэгговского рефлекса $02\overline{2}$:

$$\Delta I(02\overline{2}) \sim V_{[\overline{1}11]} m_{[\overline{1}11]} \cos 70^{\circ} + V_{[\overline{1}1\overline{1}]} m_{[\overline{1}1\overline{1}]} \cos 55^{\circ} \cos 66^{\circ} + (22) + V_{[11\overline{1}]} m_{[11\overline{1}]} \cos 55^{\circ} \cos 66^{\circ}.$$

Если учесть факт, что в геометрии 1 направление [11] является осью легкого намагничивания, а направления $[11\overline{1}], [\overline{1}11] -$ осями относительно трудного намагничивания (рис. 16, уравнения (19), (21)), то следует заключить, что гистерезисное поведение, наблюдаемое для интерференционного и магнитного вкладов в интенсивность рассеяния в случае рефлекса $20\overline{2}$ (рис. 20а, 20б), связано с переориентацией намагниченности в "ножках", параллельных оси $[\overline{1}1\overline{1}]$. Переориентация локальной намагниченности в "ножках", параллельных осям $[11\overline{1}]$ и $[\overline{1}11]$, происходит в больших полях (H > 500 Э) и регистрируется как небольшой, но постоянный рост интенсивности магнитного и интерференционного вкладов. В свою очередь, в случае рефлекса $02\overline{2}$ петли гистерезиса интерференционного и магнитного вкладов (рис. 20г, 20д) связаны главным образом с перемагничиванием "ножек", параллельных оси [111] (рис. 16, уравнения (20) и (22)).

В геометрии 2 кроме оси [111] (перпендикулярной плоскости пленки ИОПС и направлению $H_{\parallel \|\bar{1}10|}$) также следует исключить из рассмотрения ось [111], в данной геометрии перпендикулярную направлению $\mathbf{H}_{\parallel \|\bar{1}10|}$ (рис. 16). Два других набора "ножек", ориентированных вдоль направлений [111] и [111], составляют угол 35° с $\mathbf{H}_{\parallel \|\bar{1}10|}$ и должны легко перемагничиваться из-за сравнительно малого угла между направлениями "ножек" и магнитного поля. Следовательно, интенсивности магнитного и интерференционного вкладов в брэгговский рефлекс 022 (рис. 176) запишутся как:

$$I_M(02\overline{2}) \sim V_{[\overline{1}11]} m_{[\overline{1}11]}^2 + V_{[\overline{1}1\overline{1}]} m_{[\overline{1}1\overline{1}]}^2 \cos^2 55^\circ, \quad (23)$$

$$\Delta I(022) \sim V_{[\bar{1}11]} m_{[\bar{1}11]} \cos 55^{\circ} + V_{\bar{1}1\bar{1}1} m_{[\bar{1}1\bar{1}]} \cos 55^{\circ} \cos 45^{\circ} .$$
(24)

Таким образом, гистерезисное поведение полевых зависимостей магнитного и интерференционного вкладов (рис. 20ж, 20и) обусловлено перемагничиванием ножек вдоль направлений [11] и [11].

На рис. 21 схематически изображена плоскость (111) ИОПС с распределением векторов локальной намагниченности, ориентированных вдоль кристаллографических осей (111). Большой стрелкой обозначено направление внешнего магнитного поля, приложенного в плоскости (111) вдоль направлений [$\overline{1}2\overline{1}$] (геометрия 1) и [$\overline{1}10$] (геометрия 2). На рисунке показано магнитное состояние образца в процессе размагничивания в диапазоне внешнего магнитного поля $H_C < H < 2$ кЭ после состояния полного намагничивания. Благодаря структурной анизотропии ИОПС векторы

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022



Рис. 21. Схематическое изображение плоскости (111) ИОПС с распределением векторов локальной намагниченности, ориентированных вдоль кристаллографических направлений (111), при $H_C \le H \le 2 \ \kappa \Im$ в геометрии 1 и геометрии 2.

локальной намагниченности М_{loc} в этом диапазоне полей ориентированы вдоль кристаллографических направлений (111), т.е. имеют жесткую связь с "ножками". В зависимости от взаимной ориентации внешнего магнитного поля и "ножек" их удобно разделить на четыре типа (рис. 21а): "ножки", ориентированные вдоль направлений $[\overline{1}1\overline{1}], [11\overline{1}], [1\overline{1}\overline{1}]$ и перпендикулярно плоскости рисунка вдоль направления [111]. Очевидно, что при включении внешнего магнитного поля все векторы локальной намагниченности \mathbf{M}_{loc} будут переориентироваться так, чтобы проекция на направление магнитного поля была положительной. Также очевидно, что магнитные силовые линии, пронизывающие ИОПС, не должны прерываться, что, во-первых, потребует определенного количественного соответствия между числом "вошедших" и "вышедших" силовых линий в базовый элемент структуры ИОПС (рис. 16) и, во-вторых, приведет к образованию размагничивающих полей сложной пространственной конфигурации.

Опираясь на сказанное выше, можно предложить схематическое изображение распределения векторов \mathbf{M}_{loc} в процессе перемагничивания ИОПС в геометрии 1 ($\mathbf{H}_{\parallel [\bar{1}2\bar{1}]}$) (рис. 22) и 2 ($\mathbf{H}_{\parallel [\bar{1}10]}$) (рис. 23). В случае магнитных полей 0 $\neq H \ll H_{\text{C}}$ интенсивность магнитного вклада соответствует окрестности вокруг точки 5 или 1 на графиках полевых зависимостей C_M/C_N (рис. 22а, 226, 23а). Векторы локальной намагниченности направлены вдоль кристаллографических осей [$\bar{1}1\bar{1}$], [$11\bar{1}$] и [$1\bar{1}\bar{1}$] (рис. 22в, 236). При $H = H_{\text{C}}$ величина суммарной намагниченности должна равняться нулю, так как образец в коэрцитивном поле находится в полностью размагниченном состоянии. Если следовать модели, то при $H = H_{\text{C}}$ количество векторов M_{loc} с положительной и отрицательной проекциями на Н должно быть одинаковым (например, рис. 22г). В геометрии 1 гистерезисный участок кривой перемагничивания (1-2-3), как отмечали ранее, соответствует практически скачкообразной переориентации М_{юс} из направления [111] в противоположное [111] благодаря наименьшему углу 19° между М_{loc} и Н. Далее (участок кривой перемагничивания 3-4) происходит последовательный переворот векторов M_{loc}: - направления $[11\overline{1}]$ и $[1\overline{1}\overline{1}]$ меняются на противоположные $[\overline{1}\overline{1}1]$ и $[\overline{1}11]$ соответственно (рис. 22д). Такая переориентация носит затяжной характер, так как угол между М_{юс} и Н составляет 55°, что особенно ярко проявляется в случае рефлекса $02\overline{2}$ с $\alpha = 30^{\circ}$ (рис. 22б).

В случае геометрии 2 гистерезисный участок кривой перемагничивания (1-2-3) соответствует одновременной переориентации векторов локальной намагниченности \mathbf{M}_{loc} из направлений [$\overline{111}$] и [$11\overline{1}$] в противоположные [$1\overline{11}$] и [$\overline{111}$], так как угол между \mathbf{M}_{loc} и **H** равен 35° для этих двух типов "ножек" (рис. 23в). А на участке кривой перемагничивания 3-4 скорее всего происходит постепенный "доворот" \mathbf{M}_{loc} точно вдоль направления внешнего магнитного поля [$\overline{110}$] (полное намагничивание, рис. 23г). Однако это нельзя утверждать без дополнительных измерений кривых малоугловой дифракции нейтронов в полях более 2 кЭ. Также остается открытым вопрос, в каких полях ИОПС полностью намагничивается, если реализуется геометрия 1.

На рис. 24 представлены полевые зависимости амплитуд магнитного вклада в сечение нейтронного рассеяния для ИОПС на основе кобальта в диапазоне полей от нуля до 12 кЭ. Из рисунка хо-



Рис. 22. Полевые зависимости амплитуды магнитного вклада для ИОПС на основе кобальта при $\alpha = 90^{\circ}$ (а) и 30° (б) и схематическое изображение распределения векторов локальной намагниченности, ориентированных вдоль осей (111), в геометрии 1 (\mathbf{H}_{\parallel} [121]) во внешнем магнитном поле: $H \ll H_{C}$ (в), $H = H_{C}$ (г), $H \gg 2 \ \kappa \Im$ (д), $H = 0.3 - 2 \ \kappa \Im$ (е).

рошо видно, что векторы \mathbf{M}_{loc} действительно разворачиваются из плоскостей (202), (220) и (022) (рис. 16), где они были сонаправлены с кристаллографическими осями (111), в направлении внешнего магнитного поля [121] в геометрии 1 (рис. 22е) и [110] в геометрии 2 (рис. 23г). Оси [121] и [111] лежат в плоскости (202), и угол между ними составляет 19°, поэтому в геометрии 1 разворот \mathbf{M}_{loc} вдоль **Н** приводит к тому, что интенсивность магнитного вклада в сечение нейтронного рассеяния при $\alpha = 90^{\circ}$ монотонно увеличивается (рис. 24а). В то же время при $\alpha = 30^{\circ}$

интенсивность магнитного вклада сильно убывает вплоть до $H = 12 \text{ к} \Im$ после насыщенного состояния в диапазоне полей с напряженностью 2— 4 к \Im (рис. 24б). Это связано с тем, что при повороте вектора \mathbf{M}_{loc} вдоль направления внешнего магнитного поля его проекция на плоскость (022)

уменьшается в соs² 55° раз. В геометрии 2 в случае $\alpha = 60^{\circ}$ (рис. 24в) амплитуда C_M/C_N также уменьшается после H < 4 кЭ, но не так сильно, как в случае $\alpha = 30^{\circ}$ в геометрии 1, что объясняется тем, что угол между **H**_{ШТ101} и плоскостями (220) и (022)

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022



Puc. 23. Полевая зависимость амплитуды магнитного вклада для ИОПС на основе кобальта при $\alpha = 60^{\circ}$ (a) и схематическое изображение распределения векторов локальной намагниченности, ориентированных вдоль осей (111), в геометрии 2 (**H**_{||[10]}) во внешнем магнитном поле: $H \ll H_C$ (6); $H > H_C$, H < 500 Э (в); $H \gg 500$ Э (г).

составляет 35°, т.е. проекция вектора \mathbf{M}_{loc} уменьшается в $\cos^2 35^\circ$ раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов в комплементарном применении с ультрамалоугловой рентгеновской дифракцией наиболее эффективен при исследовании систем, характеризующихся неоднородным пространственным распределением векторов локальной намагниченности, что было продемонстрировано на примере искусственных инвертированных опалов, синтезированных на основе ферромагнитных материалов.

ИОПС оказываются идентичными структуре прямых опалов. Нарушение чередования послойной упаковки заполненных тетраэдрических и октаэдрических пустот проявляется на двумерных картинах дифракции в виде дополнительных или удвоенных максимумов и линий, соединяющих брэгговские рефлексы. Показано, что ИОПС являются двойниковыми ГЦК-структурами с фрагментами случайной гексагональной плотнейшей упаковки.

Были проанализированы три вклада в рассеяние, когда вектор поляризации нейтронов направлен параллельно $I(Q, +P_0)$ и антипараллельно $I(Q, -P_0)$ внешнему магнитному полю: немагнитный (ядерный), магнитный вклад, зависящий от внешнего магнитного поля, и ядерно-магнитная интерференция, показывающая корреляцию магнитной и ядерной структур.

Для правильного учета магнитного и интерференционного рассеяния проведен анализ интенсивности рассеяния в зависимости от угла α между направлениями вектора рассеяния **Q** и внешнего магнитного поля **H**||**P**₀. Анализ показал, что ИОПС на основе никеля намагничивается однородно, а ИОПС на основе кобальта демонстрирует анизотропию распределения векторов локальной намагниченности, жестко ориентированных в плоскостях {202}.

Показано, что полевые зависимости амплитуды интерференционного вклада в рассеяние идентичны кривым перемагничивания, измерен-



Рис. 24. Полевые зависимости амплитуд магнитного вклада в сечение нейтронного рассеяния для ИОПС на основе кобальта при α : а – 90° (рефлекс 20 $\overline{2}$, геометрия 1), б – 30° (рефлекс 02 $\overline{2}$, геометрия 1), в – 60° (рефлекс 02 $\overline{2}$, геометрия 2).

ным на СКВИД-магнитометре, так как интерференционный вклад пропорционален проекции средней намагниченности $\langle \mathbf{m} \rangle$ на направление внешнего магнитного поля **H**. Однако средняя намагниченность, определяемая в СКВИД-измерениях, суммируется по всему *Q*-пространству, в то время как малоугловая дифракция поляризованных нейтронов позволяет определить конкретную величину намагниченности в конкретной точке *Q*-пространства. Это определяющее преимущество методик рассеяния поляризован-

ных нейтронов перед другими физическими методами исследования магнитных структур.

Сложное поведение интенсивностей рассеяния поляризованных нейтронов лля различных дифракционных рефлексов в зависимости от внешнего магнитного поля связано с необычным распределением плотности магнитной индукции в ферромагнитных ИОПС, определяемой сложной геометрической формой базового элемента ланной структуры. Магнитный и интерференционный вклады в сечение нейтронного рассеяния в случае рефлексов типа 202 намагниченной инвертированной структуры были определены в предположении, что вектор намагниченности базового структурного элемента ИОПС направлен преимущественно вдоль направлений (111). Такое предположение позволило создать модель распределения М_{юс} в ферромагнитных ИОПС с учетом их структурной анизотропии. Полученные схемы распределения M_{loc} в диапазонах внешних магнитных полей вплоть до $H = 2 \text{ к} \Theta$ сопоставлены с полевыми зависимостями амплитуд магнитного вклада в сечение нейтронного рассеяния для ИОПС на основе кобальта при $\alpha = 90^{\circ}$ (рефлекс $20\overline{2}$, геометрия 1), 30° (рефлекс $02\overline{2}$, геометрия 1) и 60° (рефлекс $02\overline{2}$, геометрия 2). Для обоснования предложенной модели было предсказано поведение М_{юс} при больших значениях магнитного поля 2 к $\Im < H < 12$ к \Im , которое подтвердилось экспериментально, что дает основание считать предположение о направлении вектора намагниченности базового структурного элемента ИОПС преимущественно вдоль направлений (111) верным.

Авторы выражают глубокую благодарность всем соавторам статей, на основании которых написан обзор:

– за подготовку образцов, участие в экспериментах и плодотворное обсуждение Н.А. Саполетову, К.С. Напольскому, Андрею А. Елисееву, Артему А. Елисееву, А.С. Синицкому, В.В. Абрамову, А.В. Лукашину – сотрудникам и учащимся факультета наук о материалах Московского государственного университета, А.К. Самусеву, И.С. Синеву, К.Б. Самусеву, М.В. Рыбину, М.Ф. Лимонову, Е.Ю. Трофимову, Д.А. Курдюкову, В.Г. Голубеву – сотрудникам Физико-технического института РАН им. Иоффе;

– за участие в проведении экспериментов и плодотворное обсуждение А.В. Петухову и Д.В. Белову, Я. Хилхорст (Hilhorst J.) – сотрудникам университета Эйндховена (Eindhoven University of Technology, the Netherlands), В. Бауману (Bouwman W.G.) сотруднику Технического университета Дельфта (Reactor of the Delft University of Technology, the Netherlands);

- за предоставленное экспериментальное время на исследовательских установках и помощь в проведении экспериментов Д.Ю. Чернышову – ВМ-01, К. Квашнину – DUBBLE (Европейский центр синхротронных исследований, ESRF, France), X. Эккерлебе (Eckerlebe H.) – SANS-2 (центр Геестхахта им. Гельмгольца, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Germany), Д. Мензель (Menzel D.) – Технический университет Брауншвайга (Technische Universität Braunschweig, Germany), А. Хайнеманн (Heinemann A.) - SANS-1 (Исследовательский реактор Технического университета Мюнхена, FRM-II, Germany), А. Воробьеву – SuperAdam и Д. Хонекеру (Honnecker D.) – установка малоуглового рассеяния нейтронов D33 (Институт Лауэ–Ланжевена, ILL, France):

– за работу с экспериментальными данными, помощь в проведении экспериментов, обсуждение результатов И.С. Шишкину, И.С. Дубицкому, Г.А. Вальковскому – сотрудникам и аспирантам Санкт-Петербургского государственного университета, А. Васильевой – сотруднице Петербургского института ядерной физики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. John S. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. № 23. P. 2486. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.2486
- Yablonovitch E. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. № 20. P. 2059.

https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.2059

- 3. Joannopoulos J.D., Meade R.D., Winn J.N. Photonic Crystals: Molding the Flow of Light. Princeton: Princeton University Press, 1995. 137 p.
- Krauss T.F., De La Rue R.M. // Progress in Quantum Electronics. 1999. V. 23. № 2. P. 51. https://doi.org/10.1016/S0079-6727(99)00004-X
- Cheng Z., Russel W.B., Chaikin P.M. // Nature. 1999. V. 401. № 6756. P. 893. https://doi.org/10.1038/44785
- Meng L., Wei H., Nagel A. et al. // Nano Lett. 2006.
 V. 11. № 8. P. 2249. https://doi.org/10.1021/nl061626b
- 7. *Thijssen J.H.J., Petukhov A.V., Hart D.C. et al.* // Adv. Mater. 2006. V. 18. № 13. P. 1662. https://doi.org/10.1002/adma.200502732
- Van Blaaderen A., Wiltzius P. // Science. 1995. V. 270. № 5239. P. 1177. https://www.jstor.org/stable/2889216
- 9. Rogach A.L., Kotov N.A., Koktysh D.S. et al. // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 9. P. 2721. https://doi.org/10.1021/cm0002741
- Wei H., Meng L., Jun Y., Norris D.J. // App. Phys. Lett. 2006. V. 89. № 24. P. 241913. https://doi.org/10.1063/1.2404973
- Vlasov Yu.A., Astratov V.N., Baryshev A.V. et al. // Phys. Rev. E. 2000. V. 61. P. 5784. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.61.5784

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

- Rengarajan R., Mittleman D., Rich Ch., Colvin V. // Phys. Rev. E. 2005. V. 71. P. 016615. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.016615
- Григорьев С.В., Напольский К.С., Саполетова Н.А. и др. "Способ формирования пленок фотонных кристаллов (фк) на проводящих подложках". Патент на изобретение № RU 2371525 С2. 2009 // Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. Москва: ФИПС, Бюллетень 31. 2009. 42 с.
- 14. *Hilhorst J., Abramova V.V., Sinitskii A. et al.* // Langmuir. 2009. V. 25. № 17. P. 10408. https://doi.org/10.1021/la900983v
- Елисеев А.А., Горожанкин Д.Ф., Напольский К.С. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. Вып. 4. С. 297. https://doi.org/10.1134/S0021364009160103
- Napolskii K.S., Sapoletova N.A., Gorozhankin D.F. et al. // Langmuir. 2010. V. 26. № 4. P. 2346. https://doi.org/10.1021/la902793b
- Васильева А.В., Григорьев С.В., Григорьева Н.А. и др. // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 5. С. 1017. https://doi.org/10.1134/S1063783410050409
- Саполетова Н.А., Мартынова Н.А., Напольский К.С. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 6. С. 1064. https://doi.org/10.1134/S106378341106031X
- Григорьева Н.А., Петухов А.В., Вруге Г.Я. Неразрушающие методы исследования структуры наноматериалов: Учебно-методическое пособие. Санкт-Петербург: Соло, 2011. 79 с.
- 20. Самусев А.К., Синев И.С., Самусев К.Б. и др. // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 10. С. 1946.
- 21. *Samusev A.K., Samusev K.B., Sinev I.S. et al.* Light and Small Angle X-Ray Diffraction from Opal-Based Structures // Optical Properties of Photonic Structures: Interplay of Order and Disorder. Ed. Limonov M.F., De La Rue R. Taylor and Francis, 2012. 384 p.
- Chumakova A.V., Mistonov A.A., Vorobiev A.A. et al. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2013. V. 7. № 6. P. 1234. https://doi.org/10.1134/S1027451013130041
- 23. Masalov V.M., Kudrenko E.A., Grigoryeva N.A. et al. // NANO. 2013. V. 8. P. 1350036. https://doi.org/10.1142/S1793292013500367
- 24. Napolskii K.S., Sinitskii A.S., Grigoriev S.V. et al. // Physica B. 2007. V. 397. P. 23. https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.02.072
- Григорьев С.В., Напольский К.С., Григорьева Н.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 87. Вып. 1. С. 15. https://doi.org/10.1134/S0021364008010049
- 26. Абрамова В.В., Синицкий А.С., Григорьева Н.А. и др. // ЖЭТФ. 2009. Т. 136. Вып. 1. С. 1.
- 27. Grigoriev S.V., Napolskii K.S., Grigoryeva N.A. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 045123. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.045123
- Sinitskii A., Abramova V., Grigorieva N. et al. // Europhys. Lett. 2010. V. 89. P. 14002. https://doi.org/10.1209/0295-5075/89/14002
- 29. Grigoriev S.V., Napolskii K.S., Grigoryeva N.A. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 247. P. 012029. https://doi.org/10.1088/1742-6596/247/1/012029

- 30. *Grigoryeva N.A., Mistonov A.A., Napolskii K.S. et al.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. № 6. P. 064405. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.064405
- 31. *Kostylev M., Stashkevich A.A., Roussigne Y. et al.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. № 18. P. 184431. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.184431
- 32. *Mistonov A.A., Grigoryeva N.A., Chumakova A.V. et al.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. № 22. P. 220408. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.220408
- Chumakova A.V., Valkovskiy G.A., Mistonov A.A. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. № 22. P. 144103. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.144103
- Мистонов А.А., Шишкин И.С., Дубицкий И.С. и др. // ЖЭТФ. 2015. Т. 147. Вып. 5. С. 976. https://doi.org/10.7868/S0044451015050122
- 35. Шишкин И.С., Мистонов А.А., Григорьева Н.А. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2016. Т. 10. № 1. С. 156. https://doi.org/10.7868/S020735281602013X
- 36. Shishkin I.S., Mistonov A.A., Dubitskiy I.S. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 064424. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.064424
- Dubitskiy I.S., Syromyatnikov A.V., Grigoryeva N.A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 441. P. 609. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.06.036
- Дубицкий И.С., Григорьева Н.А., Мистонов А.А. и др. // ФТТ. 2017. Т. 12. С. 2435. https://doi.org/10.21883/FTT.2017.12.45245.071
- Dubitskiy I.S., Mistonov A.A., Grigoryeva N.A., Grigoriev S.V. // Physica B. 2018. V. 549. P. 107. https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.10.093
- 40. Mistonov A.A., Dubitskiy I.S., Shishkin I.S. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 477. P. 99. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.01.016
- Bykov A.A., Gokhfeld D.M., Savitskaya N.E. et al. // Supercond. 2019. V. 32. № 11. P. 115004. https://doi.org/10.1088/1361-6668/ab3db7
- Stober W., Fink A., Bohn E. // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. № 1. P. 62.
- Богомолов В.Н., Парфеньев Л.С., Прокофьев А.В. и др. // ФТТ. 1995. Т. 37. С. 3411.
- 44. Masalov V.M., Sukhinina N.S., Kudrenko E.A., Emelchenko G.A. // Nanotechnology. 2011. V. 22. P. 275718. https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/27/275718
- 45. Goodwin J.W., Hearn J., Ho C.C., Ottewill R.H. // Colloid Polymer Sci. 1974. V. 252. № 6. P. 464. https://doi.org/10.1007/BF01554752
- 46. *Miguez H., Lopez C., Meseguer F. et al.* // App. Phys. Lett. 1997. V. 71. № 9. P. 1148. https://doi.org/10.1063/1.119849
- 47. Jiang P., Bertone J.F., Hwang K.S., Colvin V.L. // Chem. Mater. 1999. V. 11. № 8. P. 2132. https://doi.org/10.1021/cm990080+
- 48. Norris D.J., Arlinghaus E.G., Meng L. et al. // Adv. Mater. 2004. V. 16. № 16. P. 1393. https://doi.org/10.1002/adma.200400455
- 49. Плеханов А.И., Калинин Д.В., Сердобинцева В.В. // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. С. 245.

- 50. *McComb D.W., Treble B.M., Smith C.J. et al.* // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. № 1. P. 142. https://doi.org/10.1039/B003191G
- Velev O.D., Jede T.A., Lobo R.F., Lenfoff A.M. // Chem. Mater. 1998. V. 10. № 11. P. 3597. https://doi.org/10.1021/cm980444i
- Blanford C.F., Do T.N., Holland B.T., Stein A. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1999. V. 549. P. 61. https://doi.org/10.1557/PROC-549-61
- 53. *Richel A., Johnson N.P., McComb D.W.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. № 14. P. 1816. https://doi.org/10.1063/1.126175
- 54. *Holland B.T., Blanford C.F., Stein A.* // Chem. Mater. 1999. V. 11. № 3. P. 795. https://doi.org/10.1021/cm980666g
- 55. *Park S.H., Xia Y. //* Chem. Mater. 1998. V. 10. № 7. P. 1745. https://doi.org/10.1021/cm020100z
- 56. *Yan H., Blanford C.F., Lytle J.C. et al.* // Chem. Mater. 2001. V. 13. № 11. P. 4314. https://doi.org/10.1021/cm0105716
- 57. Holland B.T., Blanford C.F., Stein A. // Science. 1998. V. 281. № 5376. P. 538. https://doi.org/10.1126/science.281.5376.538
- Wijnhoven J.E.G.J., Vos W.L. // Science. 1998. V. 281. № 5378. P. 802. https://doi.org/10.1126/science.281.5378.802
- Johnson S.A., Ollivier P.J., Mallouk T.E. // Science. 1999. V. 283. P. 963. https://doi.org/10.1126/science.283.5404.963
- 60. *Gates B., Yin Y., Xia Y.* // Chem. Mater. 1999. V. 11. № 10. P. 2827. https://doi.org/10.1021/cm990195d
- Bertone J.F., Jiang P., Hwang K.S. et al. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. P. 300. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.300
- 62. Deutsch M., Vlasov Y.A., Norris D.J. // Adv. Mater. 2000. V. 12. № 16. P. 1176. https://doi.org/10.1002/1521-4095(200008)12:16<1176::AID-ADMA1176>3.0.CO;2-H
- 63. *Miguez H., Meseguer F., Lopez C. et al.* // Adv. Mater. 2001. V. 13. № 6. P. 393. https://doi.org/10.1002/1521-4095(200103)13:6<393:: AID-ADMA393>3.0.CO;2-4
- 64. Turner M.E., Trentler T.J., Colvin V.L. // Adv. Mater. 2001. V. 13. № 6. P. 180. https://doi.org/10.1002/1521-4095(200102)13:3<180::AID-ADMA180>3.0.CO;2-Y
- 65. *Braun P.V., Wiltzius P. //* Adv. Mater. 2001. V. 13. № 7. P. 482. https://doi.org/10.1002/1521-4095(200104)13:7<482:: AID-ADMA482>3.0.CO;2-4
- 66. *Sumida T., Wada Y., Kitamura T., Yanagida S.* // Chem. Lett. 2001. V. 30. № 1. P. 38. https://doi.org/10.1246/cl.2001.38
- Lee Y.C., Kuo T.J., Hsu C.J. et al. // Langmuir. 2002.
 V. 18. P. 9942. https://doi.org/10.1021/la020296h
- 68. Wijnhoven J.E.G.J., Zevenhuizen S.J.M., Hendriks M.A. et al. // Adv. Mater. 2000. V. 12. № 12. P. 888.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

https://doi.org/10.1002/1521-4095(200006)12:12< 888::AID-ADMA888>3.0.CO;2-T

- Xu L., Zhou W.L., Frommen C. et al. // Chem. Commun. 2000. V. 12. P. 997. https://doi.org/10.1039/B000404I
- 70. Luo Q., Liu Z., Li L. et al. // Adv. Mater. 2001. V. 13. № 4. P. 286. https://doi.org/10.1002/1521-4095(200102)13:4< 286::AID-ADMA286>3.0.CO;2-5
- Bartlett P.N., Baumberg J.J., Coyle S., Abdelsalam M.E. // Faraday Discussion. 2004. V. 125. P. 117. https://doi.org/10.1039/B304116F
- 72. Nikitenko S., Beale A.M., van der Eerden A.M.J. et al. // J. Synchr. Rad. 2008. V. 15. P. 632. https://doi.org/10.1107/S0909049508023327
- 73. Petukhov A.V., Thijssen J.H.J., 't Hart D.C. et al. // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 137. https://doi.org/10.1107/S0021889805041774
- 74. Snigirev A., Kohn V., Snigireva I., Lengeler B. // Nature. 1996. V. 384. № 6604. P. 49. https://doi.org/10.1038/384049a0
- Drakopoulos M., Snigirev A., Snigireva I., Schilling J. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. № 1. P. 014102. https://doi.org/10.1063/1.1843282
- Bragg W.L. // Proc. Cambridge Phil. Soc. 1914. V. 17. P. 43.
- 77. *Cowley J.M.* Diffraction Physics. Amsterdam: Elsevier, 1995. 482 p.
- 78. Debye P. // Ann. Physik. 1914. V. 43. P. 49.
- 79. Waller J. // Z. Physik. 1923. V. 17. P. 398.
- 80. *Борн М., Вольф Э*. Основы оптики. М.: Наука, 1970. 856 с.
- Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 280 с.
- Ландау Л., Лифшиц Е. Квантовая механика. М.; Л.: Гостехиздат, 1948. 567 с.
- 83. Вульф Г.В. // Природа. 1913. Т. 1. С. 16.
- 84. *Guinier A., Fournet G.* Small-Angle Scattering of X-rays. New York: John Wiley and Sons, 1955. 113 p.
- 85. Porod G. // Acta Phys. Austriaca. 1948. V. 2. P. 255.
- 86. Kratky O., Porod G. // J. Colloid Sci. 1949. V. 4. P. 35.
- Trau M., Saville D.A., Aksay I.A. // Langmuir. 1997.
 V. 13. № 24. P. 6375. https://doi.org/10.1021/la970568u

- 88. Ristenpart W.D., Aksay I.A., Saville D.A. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. № 12. P. 128303. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.128303
- 89. Yethiraj A., Wouterse A., Groh B., van Blaaderen A. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. № 5. P. 058301. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.058301
- 90. Loose W., Ackerson B.J. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 9. P. 7211. https://doi.org/10.1063/1.468278
- 91. Kobas M., Weber T., Steurer W. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. № 22. P. 224205. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.224205
- Welberry T.R. Diffuse X-Ray Scattering and Models of Disorder. Oxford: Oxford University Press, 2004. 266 p.
- 93. Versmold H. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. № 4. P. 763. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.763
- 94. Wilson A.J.C. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1941. V. 180. P. 277.
- 95. *Новиков И.И.* Дефекты кристаллического строения металлов. М.: Металлургия, 1975. 208 с.
- 96. *Ахиезер А.И., Померанчук И.Я*. Некоторые вопросы теории ядра. М.; Л.: Гостехиздат, 1950. 416 с.
- 97. *Toyozawa Y.* // Progr. Theor. Phys. 1958. V. 20. № 1. P. 53.
- 98. *Изюмов Ю.А.* // Физика металлов и металловедение. 1961. Т. 11. № 5. С. 801.
- 99. Изюмов Ю.А. // Успехи физ. наук. 1963. Т. 80. Вып. 1. С. 41.
- 100. Кондон О.Е., Шортли Г. Теория атомных спектров. М.: Иностранная литература, 1949. 440 с.
- 101. Trammell G.T. // Phys. Rev. 1953. V. 92. P. 1387.
- 102. Малеев С.В. // ЖЭТФ. 1961. Т. 40. Вып. 4. С. 1224.
- 103. Halpern O., Jonson M.H. // Phys. Rev. 1939. V. 55. P. 898.
- 104. Saenz A.W. // Phys. Rev. 1960. V. 119. P. 1542.
- 105. Григорьев С.В., Григорьева Н.А., Сыромятников А.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 85. Вып. 9. С. 549. https://doi.org/10.1134/S0021364007090081
- 106. Muhlbauer S., Heinemann A., Wilhelm A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2016. V. 832. P. 297. https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.06.105
- 107. Dewhurst C.D., Grillo I., Honecker D. et al. // J. Appl. Cryst. 2016. V. 49. P. 1. https://doi.org/10.1107/S1600576715021792

———— ОБЗОРЫ ———

УДК 537.9

ЭКЗОТИЧЕСКИЕ СПИНОВЫЕ СТРУКТУРЫ В МОНОСИЛИЦИДАХ И МОНОГЕРМАНИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. Е. В. Алтынбаев^{1,2}, Н. М. Чубова³, С. В. Григорьев^{1,4,*}

¹ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" — Петербургский институт ядерной физики, Гатчина, Россия

² Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Троицк, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

**E-mail: grigoryev_sv@pnpi.nrcki.ru* Поступила в редакцию 23.11.2020 г. После доработки 05.03.2021 г. Принята к публикации 05.03.2021 г.

Моносилициды и моногерманиды переходных металлов, например MnSi, характеризуются нецентросимметричной структурой типа B20, что приводит к появлению взаимодействия Дзялошинского-Мория и, как следствие, к геликоидальному магнитному упорядочению. Знак взаимодействия Дзялошинского—Мория определяет закрученность магнитного геликоида по часовой стрелке либо против нее. В результате проведенных исследований удалось обнаружить, что сорт атома в соединении (например, Mn и Fe) однозначно соответствует знаку взаимодействия Дзялошинского-Мория как в силицидах, так и германидах переходных металлов. В свою очередь, в твердых растворах Мп, ... Fe. Ge (и некоторых других) можно наблюдать переворот киральности магнитной системы с концентрацией. Эти соединения также демонстрируют сложный характер температурного фазового перехода первого рода, близкого ко второму, осложненного многокомпонентным параметром порядка и сопровождающимся широкой областью критических флуктуаций геликоида. Фазовая диаграмма H-T (магнитное поле-температура) демонстрирует появление новой фазы со структурой скирмионной решетки, или А-фазы, в небольшом диапазоне полей вблизи температуры фазового перехода. Приложение давления или замещение Mn атомами Fe или Co приводит к исчезновению дальнего магнитного порядка и квантовому фазовому переходу. Представлен обзор экспериментальных результатов, полученных методом малоуглового рассеяния нейтронов и характеризующих магнитные свойства и фазовые диаграммы геликоидальных магнетиков.

DOI: 10.31857/S0023476122010027

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Кристаллическая структура соединений

2. Синтез

3. Магнитная структура MnSi как архетип ферромагнетика со взаимодействеим Дзялошинского-Мория

3.1. Фазовая *H*-*T*-диаграмма MnSi

3.2. Модель Бака-Йенсена

3.3. Температурный фазовый переход и критические флуктуации

3.4. А-фаза – скирмионная решетка

3.5. Эволюция магнитной структуры MnSi с замещением атомами Fe и Co

4. Магнитная структура MnGe – исключение из правила

4.1. Температурный фазовый переход и критические флуктуации

4.2. Фазовая *H*-*T*-диаграмма MnGe

4.3. Эволюция магнитной структуры MnGe с замещением атомами Fe и Co

4.4. Почему в MnGe не образуется скирмионная решетка

5. Переворот спиновой киральности в твердых растворах

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

В современной физике конденсированного состояния вещества важное место занимает исследование сложных магнитных структур, таких как геликоидальные магнетики, фрустрированные магнетики, спиновые стекла, низкоразмер-

ные магнитные материалы. Физические свойства таких соединений определяются совокупностью взаимодействий. Существование сильного изотропного обменного взаимодействия наряду со слабыми релятивистскими взаимодействиями, нарушающими спиновую симметрию, приводит к появлению сложных магнитных структур и новым явлениям — возникновению киральных длиннопериодических спиралей, а с приложением магнитного поля и к появлению скирмионных и солитонных решеток, а также к сложным фазовым переходам с несколькими параметрами порядка. Хрупкое равновесие, обусловленное этими взаимодействиями, может быть легко нарушено внешними силами: давлением, магнитным полем, химическим замещением, что приводит к квантовым фазовым переходам по давлению, магнитному полю или концентрации. Это еще

более усиливает интерес к подобным объектам.

Соединения нецентросимметричных кубических ферромагнетиков со взаимодейсвием Дзялошинского-Мория (ДМ) демонстрируют экзотический характер магнитной структуры, формирующейся в результате конкуренции ферромагнитного взаимодействия и ДМ-взаимодействия. Архетипическим для этого класса соединением оказался моносилицид марганца MnSi. Соотношение величин этих двух взаимодействий (ферромагнитного и ДМ) по сути дела определяет вид (практически один и тот же для всех соединений этого класса) и конкретные параметры фазовой диаграммы H-T(магнитное поле-температура). Фазовые диаграммы всех соединений этого класса демонстрируют появление новой А-фазы со структурой скирмионной решетки в небольшом диапазоне магнитных полей и только вблизи температуры фазового перехода. Единственным известным исключением из этого правила является соединение MnGe, в котором взаимодействие ДМ, согласно расчетам *ab initio*, стремится к нулю. Приложение давления или замещение Mn атомами Fe или Co зачастую приводит к исчезновению дальнего магнитного порядка и квантовому фазовому переходу. Температурный или квантовый фазовый переходы в этих системах осложнены многокомпонентными параметрами порядка (величиной спина и величиной волнового вектора) и широкой областью сопровождающихся критических флуктуаций геликоида. Отсутствие центра инверсии в кристаллах предписывает появление ДМвзаимодействия и, как следствие, определенную закрученность магнитного геликоида. До сих пор остается загадкой, что же задает знак взаимодействия ДМ в этих системах, хотя удалось выяснить, что химические элементы (например, Mn и Fe) в итоге определяют знак ДМ-взаимодействия. Как следствие, в твердых растворах $Mn_{1-x}Fe_xGe$ (и некоторых других) можно наблюдать переворот киральности магнитной системы с концентрацией.

Представлен обзор экспериментальных результатов, полученных методом малоуглового рассеяния нейтронов и характеризующих магнитные свойства и фазовые диаграммы кубических геликоидальных магнетиков без центра инверсии.

1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ

Кристаллическая структура B20 кубических магнетиков без центра инверсии (пр. гр. $P2_13$) распространена в природе. В частности, моносилициды переходных металлов (MnSi, FeSi и другие) упорядочиваются в эту структуру. Известно, что в пр. гр. $P2_13$ атомы занимают положения, определяемые векторами:

$$(u, u, u); (1/2 + u, 1/2 - u, -u);$$

 $(u, 1/2 + u, 1/2 - u); (1/2 - u, -u, 1/2 + u).$

Таким образом, в элементарной ячейке находится по четыре атома каждого компонента соединения. Для оценки абсолютной структуры образцов используются метод рентгеновской дифракции и синхротронное излучение. Анализ экспериментальных данных показал, что исследуемые образцы монокристаллов часто являются энантиоморфно чистыми. Структурную киральность принято называть правой при $u_{Me} = 0.863, u_{Si} =$ = 0.155 и левой при u_{Me} = 0.137, u_{Si} = 0.845, где u_{Me} и и_{Si} – координаты атомов переходных металлов и кремния. Применяя к ним операции симметрии, можно получить соответствующие структуры, которые изображены на рис. 1: плоскость рисунка совпадает с плоскостью (111) кубической ячейки. Хорошо видно, что атомы металла, не лежащие на оси [111], вращаются в правую сторону (по часовой стрелке) в одном случае, а атомы Si – наоборот, в левую (против часовой стрелки), однако в целом структура оказывается "кирально-нейтральной". В противоположном случае атомы металла вращаются в левую сторону, а кремния – в правую. Принято называть первую структуру кристаллографически левой, а вторую - кристаллографически правой.

С помощью рентгеновской дифракции на монокристаллах при определенных условиях можно установить различие между правой и левой киральными структурами. Соответствующая методика, основанная на определении параметра Флэка [1, 2], применялась много раз к различным соединениям и на сегодняшний день рутинно используется кристаллографами.

Основная идея методики состоит в использовании при дифракции на кристалле длины волны падающего излучения, близкой к границе резонансного поглощения элементов, из которых он состоит. В этом случае возникает дополнительное аномальное рассеяние, которое и позволяет выявить различные энантиоморфы нецентросимметричной структуры вследствие нарушения закона Фриделя. По закону Фриделя интенсивности брэгговских отражений, связанных центром инверсии, должны быть одинаковы: I(hkl) = $= I(\overline{hkl})$. В случае дифракции на нецентросимметричной структуре вблизи границы резонансного поглощения возникающее аномальное рассеяние дает вклад в структурные амплитуды и нарушает закон Фриделя: $I(hkl) \neq I(\overline{hkl})$.

Таким образом, в эксперименте прежде всего получают наиболее полную картину обратного пространства, по которой находят матрицу ориентации кристалла и рассчитывают интегральные интенсивности отражений I(hkl). Затем определяют координаты атомов (u, u, u) с помощью стандартных программ для решения структур. После этого вычисляют параметр Флэка f, который связан с разницей интенсивностей фриделевских эквивалентных отражений следующим выражением:

$$I(hkl) - I(\overline{hkl}) = (1 - 2f)(|F(hkl)|^2 - |F(\overline{hkl})|^2)$$

Здесь *I* и *F* – интенсивность и структурный фактор брэгговских отражений *hkl*. В соответствии с этим определением параметр Φ лэка f – соотношение доменов различной кристаллографической киральности. Значение $f \approx 0$ свидетельствует о том, что абсолютная структура определена верно. В таком нецентросимметричном кристалле присутствуют только домены с одним направлением кирального вращения (считается, что кристалл является энантиочистым). В случае $f \approx 1$ структуру следует инвертировать. Если значения параметра Флэка лежат в пределах 0 < f < 1, то кристалл является рацемическим двойником, т.е. содержит смесь двух энантиомеров. Если $f \approx 0.5$, то, возможно, кристалл центросимметричный. Для всех соединений, исследования которых представлены в настоящем обзоре, параметр Флэка принимает значения, близкие к нулю [3–5].

В так называемой идеальной бинарной структуре *B*20 атомы должны быть расположены в позициях с координатами u_{ideal} и $(1 - u_{ideal})$, где $u_{ideal} =$ = $1/4\tau \approx 0.1545085$. Величина τ определяется по правилу золотого сечения и равна $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ [6, 7]. В этом случае ближайшими для атома соседями являются семь атомов другого сорта, расположенных на одинаковом расстоянии от центрального.

Удивительным оказывается тот факт, что ни одно из известных соединений моносилицидов и моногерманидов переходных металлов не обладает идеальной структурой типа *B*20. В случае моносилицидов семь расстояний одинаковой длины, необходимых для формирования идеальной структуры, разбиваются на одно короткое, три



Рис. 1. Кристаллическая структура *Me*Si вдоль оси [111] (*Me* – переходный металл): а – правая, б – левая.

длинных и три расстояния средней длины [8, 9]. Именно отсутствие центра инверсии, вызванное изменением расстояний между ближайшими соседями, приводит к возникновению антисимметричного обменного взаимодействия ДМ и длиннопериодной киральной магнитной структуры [4, 10].

Известно несколько других подходов к рассмотрению структуры типа B20. Отметим работу [7], в которой показано, что структура типа B20 является аппроксимантом квазикристалла. В [11] рассмотрена подрешетка атомов Mn как трехмерная решетка лопастей ветряных мельниц, состоящих из семи атомных треугольников. Такая структура ближнего порядка атомов приводит к геометрической фрустрации атомных спинов и существенно влияет на магнитные свойства системы.

Связь между кристаллической структурой и магнетизмом может проявляться в аномальном поведении коэффициента температурного расширения соединения [12]. При охлаждении коэффициент резко падает при температуре магнитного упорядочения [13]. Также при высоких температурах наблюдается завышенное по сравнению с немагнитным материалом значение коэффициента температурного расширения, что связывают со спиновыми флуктуациями [14–16].

Структурой типа *B*20 и аналогичной магнитной структурой обладают и другие родственные MnSi соединения: $Mn_{1-x}Fe_xSi$ в диапазоне x = 0-0.16, $Mn_{1-x}Co_xSi$ в диапазоне x = 0-0.08, Fe_{1-x}Co_xSi в диапазоне x = 0.05-0.08, FeGe [17– 23], его родственные соединения $Mn_{1-x}Fe_xGe$, $Mn_{1-x}Co_xGe$, Fe_{1-x}Co_xGe практически во всем диапазоне концентраций [23–33].

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022



Рис. 2. Камера машины Чохральского, на вставке — фотографии кристалла и расплава, полученные в ходе роста.

2. СИНТЕЗ

Обычно для синтеза образцов моносилицидов переходных металлов $Fe_{1-x}Co_xSi$, $Mn_{1-x}Fe_xSi$ применяют методы Чохральского или Бриджмена. Метод Чохральского – это метод выращивания кристаллов путем вытягивания вверх затравочного кристалла заданной структуры и кристаллографической ориентации, контактирующего со свободной поверхностью расплава (рис. 2, 3). Кристаллический рост заключается в фазовом переходе из жидкого состояния в твердую фазу на границе раздела. Скорость роста определяется количеством областей на поверхности растущего кристалла для присоединения атомов, поступающих из жидкой фазы, и особенностями теплопереноса на границе раздела фаз. Скорость вытягивания оказывает влияние на форму границы раздела фаз растущего кристалла и расплава, которая является функцией радиального градиента температуры и условий охлаждения боковой поверхности растущего кристалла.

Кардинально иной метод применяют для синтеза моногерманидов переходных металлов. Их синтезируют под давлением около 8 ГПа и при высоких температурах для получения гомогенных по составу образцов большого объема и обеспечения их защиты от загрязнения примесями посторонних металлов. Таким образом, синтез моногерманидов переходных металлов в условиях высоких давлений и температур является новой технологией получения материалов [34]. Для синтеза под давлением соединений со структурой



Рис. 3. Процесс роста монокристаллов методом Чохральского: а – начало роста, погружение затравки в расплав; δ – начало вытягивания монокристалла; в – процесс роста; г – окончание ростового процесса.

*B*20 в системах MnGe–CoGe и MnGe–FeGe применяют схему, обеспечивающую прямой нагрев, пропуская переменный ток непосредственно через исходную смесь, контактирующую с матрицей камеры через тонкую крышку из нейтрального металла. Давление создают с помощью камеры типа "тороид" [35].

В качестве среды, передающей давление и предохраняющей исходную смесь от загрязнения и окисления, используют монокристаллический хлористый натрий. Трубку из NaCl набивают тщательно перемешанной исходной смесью в среде аргона. При температурах, обеспечивающих расплав исходной смеси, кристаллизация соединений происходит в условиях, схожих с гидростатическими, поскольку смесь плавится при температуре, близкой к температуре плавления NaCl. Такой способ синтеза позволяет получать максимально большие образцы, которые легко могут быть очищены от передающей среды (рис. 4).

Однако недостатком такого метода является невозможность определить абсолютную температуру, при которой происходит синтез. Это приводит к возможному перегреву смеси и изменению исходного состава, а также к образованию смеси фаз. Поэтому параметры синтеза определяют непосредственно по результатам рентгеновского фазового анализа образца каждого состава.

Для получения образцов ряда соединений $Mn_{1-x}Co_xGe$, $Mn_{1-x}Fe_xGe$ и $Fe_{1-x}Co_xGe$ со структурой *B*20 были выполнены сотни опытов. В частности, было синтезировано 65 образцов состава MnGe.



Рис. 4. Вид образца после плавления при высоком давлении 8 ГПа в контейнере из NaCl.

3. МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА MnSi КАК АРХЕТИП ФЕРРОМАГНЕТИКА СО ВЗАИМОДЕЙСТВЕИМ ДЗЯЛОШИНСКОГО–МОРИЯ

3.1. Фазовая Н–Т-диаграмма MnSi

Из-за отсутствия центра инверсии кристаллической структуры магнитные свойства моносилицида марганца MnSi имеют ряд особенностей. При температуре $T_{\rm C} = 29.5~{\rm K}$ магнитная система MnSi претерпевает фазовый переход в геликоидальное спиновое состояние с несоразмерным волновым вектором $\mathbf{k}_s = (2\pi/a)(\xi,\xi,\xi)$, где $\xi =$ = 0.017. Геликоидная структура ориентируется в кубическом кристалле вдоль четырех эквивалентных направлений (111), что определяется энергией анизотропного обмена и энергией кубической анизотропии, так что в отсутствие внешнего магнитного поля в кристалле образуются магнитные домены четырех типов [36, 37]. Длина волнового вектора не зависит от внешнего поля и слабо зависит от температуры, $|\mathbf{k}| = k = 0.36$ нм⁻¹ при T = 4 K, период спиновой спирали примерно равен d = $= 2\pi/k = 180$ Å.

Исследованию длиннопериодной киральной магнитной структуры соединения MnSi посвящено большое количество экспериментальных работ [36–46]. В [17, 37, 38] описаны эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов в MnSi во внешнем магнитном поле.

Опираясь на совокупность полученных данных, поведение MnSi в магнитном поле можно описать следующим образом: спиральная структура, многодоменная в нулевом поле, становится однодоменной конической в магнитном поле H > $> H_{C1}$ с индукцией ≈ 80 мTл при низких температурах. Здесь и далее отождествляем напряженность магнитного поля H и магнитную индукцию B вследствие специфики проводимого эксперимента. Магнитное поле на образце создается в результате пропускания тока через сверхпроводящие катушки. В соответствии с калибровочной кривой для индукции магнитного поля и тока в катушках можно изменять напряженность магнитного поля исходя из величины магнитной индукции, изменяя силу тока. В диапазоне полей $0 < H < H_{\rm Cl}$ наблюдается эффект поворота волнового вектора k, относительно выгодного положения (оси) к направлению магнитного поля, который теоретически рассматривали в [47-49]. При этом геликоид искажается, что выражается в появлении второй гармоники при $\mathbf{Q} = 2\mathbf{k}_{s}$ [17, 50]. В полях $H > H_{C1}$ спиновая структура находится в конической фазе, т.е. существует компонента спина, параллельная полю, и каждый единичный спин формирует конус с осью вдоль вектора k. Конус сужается с ростом поля, и при $H_{C2} \approx 600 \text{ мTл}$ геликомагнитная структура переходит в ферромагнитную со средним моментом $0.4 \mu_B$ на атом Mn, где µ_в – магнетон Бора. Величина этого момента оказалась много меньше, чем эффективный момент в парамагнитной фазе, обнаруженной при температурах много выше Т_с. Зависимость магнитной восприимчивости χ соединения MnSi описывается законом Кюри–Вейса при T> $> T_{\rm C}$ вплоть до температуры 10 $T_{\rm C}$; при температурах $T \leq T_{\rm C}$ магнитная восприимчивость MnSi во внешнем магнитном поле $H < H_{C1}$ постоянна и не зависит от температуры [37]. Оценка магнитного момента на атом Мп по температурной зависимости магнитной восприимчивости соединения показала, что он должен быть равен 1.4µ_B [37]. Измерение зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля продемонстрировало, что независимо от приложенного давления намагниченность моносилицида марганца не достигает насыщения в полях с индукцией *H* < 12 Тл [51].

На основании этих экспериментов была построена фазовая диаграмма H-T (рис. 5). На фазовой диаграмме показаны характерные для данного соединения поля и температуры: первое критическое поле H_{C1} с индукцией ≈ 80 мТл, второе критическое поле H_{C2} с индукцией ≈ 600 мТл при T = 4 K, а температура фазового перехода $T_{C} \approx 29$ K [37, 38]. Фазовая H-T-диаграмма позво-



Рис. 5. Фазовая диаграмма *H*-*T* (магнитное полетемпература) магнитной структуры соединения MnSi.

ляет оценить основные энергетические взаимодействия магнитной системы. Так, волновой вектор спирали определяется отношением k = S|D|/A(модель Бака–Йенсена). Здесь S – средний спин системы, D – константа взаимодействия ДМ, A – параметр, характеризующий силу обменного взаимодействия, т.е. жесткость спиновых волн на расстояниях много меньше периода спирали (при $Q \gg k_s$, где Q – волновой вектор переданного импульса). В то же время критическое поле H_{C2} связано с жесткостью спиновых волн A соотношением $g\mu_BH_{C2} = Ak^2$ [52, 53], где g – это гиромагнитное отношение.

Используя экспериментально полученные величины k, H_{C2} , S, можно получить константы основных взаимодействий для моносилицидов и моногерманидов переходных металлов. Такая оценка, проведенная для родственных соединений типа $Mn_{1-y}Fe_ySi$, $Fe_{1-x}Co_xSi$ и FeGe, показала, что константа взаимодействия ДМ не меняется от состава к составу и равна $D\mu_B/a = 1.15$ мэВ. Очевидно, что она определяется кристаллической структурой (пр. гр. $P2_13$) и параметром ячейки a = 0.45 нм. Изменение концентрации примесных атомов x и y приводит к заметным количественным изменениям как величины основных взаимодействий в системе, так и параметров магнитной структуры.

3.2. Модель Бака-Йенсена

В 1964 г. И.Е. Дзялошинский предложил механизм, описывающий длиннопериодные спиновые спирали за счет возмущения ферромагнитной структуры дополнительным, относительно малым релятивистским взаимодействием [54].

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

Он показал, что такая нестабильность может возникать только в нецентросимметричных кристаллах. В 1980 г. Бак и Йенсен [52] и независимо от них группа под руководством М. Катаока [53] разработали на основе этого механизма теорию, объясняющую магнитную структуру соединений MnSi и FeGe. Впоследствии она получила название модель Бака–Йенсена, а вклад японских ученых признавало только японское научное сообщество.

Согласно модели Бака и Йенсена, спиновая спираль становится стабильной в результате иерархии трех основных существующих взаимодействий. Самое сильное из них - обычное симметричное изотропное обменное взаимодействие гейзенберговского типа ($\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_i$), которое стремится упорядочить спины ферромагнитно. Помимо ферромагнитного обмена существует дополнительное изотропное антисимметричное взаимодействие ДМ, которое стремится ориентировать соседние спины перпендикулярно друг другу $(\mathbf{s}_i \times \mathbf{s}_i)$. Так как взаимодействие ДМ значительно слабее ферромагнитного обмена, оно способно развернуть спины лишь на малый угол. Третье, самое слабое, анизотропное обменное взаимодействие, или кубическая анизотропия, фиксирует направление волнового вектора спирали k, в пространстве.

С помощью минимизации свободной энергии, включающей эти три взаимодействия, в [52, 53] установлено, что равновесие системы достигается, если волновой вектор спирали равен $k_s =$ = SD/A. Учитывая, что $A \gg SD$, величина k_s мала, следовательно, период спирали $d = 2\pi/k_s$ велик. Такая иерархия взаимодействий существует практически во всех исследованных нецентросимметричных геликоидальных магнетиках с кристаллической структурой типа *B*20: Mn_{1-x} Fe_xSi, Mn_{1-x} Co_xSi, Fe_{1-x}Co_xSi, FeGe, Fe_{1-x}Co_xGe [17–23].

В [53] ученые указали на возможность появления ферромагнитного порядка в нецентросимметричных кубических кристаллах в случае, если кубическая анизотропия окажется больше взаимодействия ДМ. Эта ситуация действительно имеет место в LiFe₅O₈ [55, 56] и при перемене знака взаимодействия ДМ в смешанных соединениях $Mn_{1-x}Fe_xGe$ [24], $Fe_{1-x}Co_xGe$ [25], $Fe_{1-x}Co_xSi$ [57].

3.3. Температурный фазовый переход и критические флуктуации

Известно, что метод малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов является самым информативным при исследовании критических спиновых флуктуаций выше $T_{\rm C}$ в геликоидальных магнетиках [10, 58–62]. Результаты исследования критического малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов в моносилициде марганца MnSi представлены на рис. 6 [10]. Карты интенсивности рассеяния нейтронов измерены при поляризации падающего пучка Ро параллельно оси [11 $\overline{2}$] вдоль и против ведущего магнитного поля при $T = T_{\rm C} - 0.1$ К (рис. 6а), $T = T_{\rm C} + 0.2$ К (рис. 6б). Рассеяние поляризованных нейтронов значительно выше Т_с представляет собой диффузное пятно с ярко выраженной асимметрией, связанной с направлением поляризации падающих нейтронов. По мере приближения к Т_с интенсивность рассеяния визуализируется в виде полукольца, ориентированного вдоль направления вектора нейтронной поляризации (рис. 6б). Интенсивность рассеяния с поляризацией вдоль и против магнитного поля представляет собой анизотропное кольцо со слабовыраженными максимумами, которые ниже Т_с превращаются в брэгговские пики спиральной структуры (рис. 6а).

Экспериментальная картина рассеяния качественно согласуется с теорией, основанной на модели Бака-Йенсена, в которой ДМ-взаимодействие обусловливает появление кольца диффузного рассеяния, а анизотропный обмен приводит к тому, что длина критических корреляций спирали изменяется только вдоль осей (111). Как теоретически, так и экспериментально установлены два температурных перехода (кроссовера) при исследовании критического поведения магнитной системы [58, 60–62].

На основании полученных данных была создана теория критического рассеяния нейтронов в слабых ферромагнетиках со взаимодействием ДМ и, в частности, вычислены функция магнитной восприимчивости в пространстве импульсов и сечение рассеяния поляризованных нейтронов.

Показано, что закон масштабирования восприимчивости χ и обратной корреляционной длины к демонстрирует переход при к = k. Отмечается также, что флуктуации достигают стопроцентной киральности вблизи точки перехода, т.е. при к < k/2. Наблюдаемый переход обусловлен доминирующим влиянием взаимодействия ДМ вблизи $T_{\rm C}$, где формируются крупномасштабные корреляции, по сравнению с пренебрежимым влиянием ДМ-взаимодействия при высоких температурах, когда корреляционная длина флуктуации оказывается много меньше периода спирали.

Таким образом, удалось показать, что критические флуктуации плоской спирали в MnSi и твердых растворах Mn_{1-x} Fe_xSi определяют характер фазового перехода парамагнетик—плоская спиновая спираль. Система претерпевает фазовый переход через два отчетливо различаемых кроссовера: из парамагнитного состояния в частично киральное флуктуирующее состояние при



Рис. 6. Карты интенсивности малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов для двух противоположных направлений вектора поляризации P_0 – вдоль ведущего магнитного поля (слева) и против ведущего магнитного поля (справа) – вблизи температуры фазового перехода $T_{\rm C}$ при T: $T_{\rm C}$ – 0.1 K (a), $T_{\rm C}$ + 0.2 K (б).

 $\kappa = k$; из частично кирального в полностью киральное флуктуирующее состояние при $\kappa = k/2$. Затем наступает сам переход при $T_{\rm C}$. Результаты, полученные в экспериментах по малоугловой дифракции нейтронов, полностью коррелируют с точками характерных изломов на кривых температурных зависимостей магнитной восприимчивости и электросопротивления [60–62].

3.4. А-фаза — скирмионная решетка

Интересной особенностью представленной на рис. 5 фазовой диаграммы является так называемая *A*-фаза. При температурах, близких к температуре фазового перехода, в некотором интервале полей $H_{\rm fl1} < H < H_{\rm fl2}$ происходит скачок волнового вектора спиновой спирали из положения, параллельного полю, в положение, перпендикулярное внешнему магнитному полю [17–19, 63–66].

Экспериментальные исследования в специальной геометрии магнитного поля по отношению к пучку нейтронов показали, что в области *A*фазы возникают шесть дифракционных пиков в плоскости, перпендикулярной магнитному полю (рис. 7а). Появляющаяся гексагональная структура не зависит от направления магнитного поля относительно главных кристаллографических



Рис. 7. Геометрия эксперимента по малоугловому рассеянию нейтронов на магнитной структуре монокристаллического образца MnSi в *A*-фазе: а – магнитное поле параллельно пучку нейтронов $\mathbf{n} \parallel \mathbf{H}$, б – дифракционная картина для геометрии $\mathbf{n} \parallel \mathbf{H}$, в – магнитное поле перпендикулярно пучку нейтронов $\mathbf{n} \perp \mathbf{H}$, г – дифракционная карина для геометрии $\mathbf{n} \perp \mathbf{H}$.

осей образца. Это дало возможность заявить о наблюдении двумерной гексагональной решетки магнитных вихрей — скирмионной решетки [20, 22, 67—72]. Теоретическое обоснование (феноменологическая теория) возможности скирмионной решетки было дано в работах У. Росслера и А. Богданова [73].

Несмотря на большое количество работ, посвященных MnSi-подобным системам, остается нерешенным вопрос о природе и микроскопических механизмах, ответственных за возникновение *A*-фазы в этих соединениях.

Магнитная структура *A*-фазы характеризуется в пространстве импульсов двумерной гексагональной картиной из шести брэгговских пиков в плоскости, перпендикулярной приложенному магнитному полю *H*. Карты рассеяния нейтронов

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

в зависимости от магнитного поля и температуры представлены на рис. 8. В современной литературе эта структура получила название скирмионной решетки. Для ее описания предлагается концепция плотной упаковки скирмионных квазичастиц, подобной вихрям магнитного поля в сверхпроводниках второго рода.

В [74] изучена магнитная структура кубического спирального магнетика MnSi в небольшой области фазовой H-T-диаграммы (A-фазы). В результате приведены аргументы в пользу того, что наблюдаемая структура является двумерной гексагональной спиновой сверхрешеткой, образующейся из-за конкуренции двух взаимодействий (ферромагнитного обмена и взаимодействия ДМ), подобно одномерным модуляциям спиновой структуры (плоская спираль, коническая спираль).



Рис. 8. Карты интенсивности малоуглового рассеяния в MnSi, расположенные на фазовой диаграмме индукции H и температуры *T* для магнитного поля, приложенного вдоль оси [111].

Во-первых, установлено, что волновой вектор двумерной гексагональной структуры k_h с точностью до 2% равен волновому вектору конической фазы k_c. Во-вторых, направления волновых векторов \mathbf{k}_h неизменны во всем кристалле объемом 100 мм³, но лишь в области А-фазы – небольшой области фазовой H-T-диаграммы ниже $T_{\rm C} = 29$ K. За пределами А-фазы обнаружены "капли" разориентированной, предположительно гексагональной, спиновой структуры с волновым вектором \mathbf{k}_h , перпендикулярным полю **H**, в диапазоне от $H_{A1} = 0.1$ до $H_{A2} = 0.25$ Тл и вплоть до низких температур T = 25 К (рис. 8). Не обнаружено никакого распада этих "капель" на индивидуальные, случайно разбросанные в пространстве скирмионы. На основе анализа полученных данных удалось заключить, что наблюдаемая структура не является плотноупакованной скирмионной решеткой, а представляет собой пример сложной (двумерной) модуляции спинов в магнетиках.

В связи с экспериментами, выполненными с тонкими пленками соединений типа *B*20, сегодня

интенсивно обсуждается вопрос об устойчивости скирмионной решетки. Лоренцева микроскопия показывает, что устойчивость скирмионной решетки зависит от критической толщины пленки: чем тоньше пленка, тем выше стабильность и более обширной становится скирмионная фаза на диаграмме *H*-*T*. Последние теоретические работы и эксперименты доказывают, что для обеспечения стабильности скирмионной решетки система должна иметь либо одноосную анизотропию, уменьшающую симметрию задачи до двух измерений, либо границу раздела с поверхностью, сформированную ограниченной геометрией. Что касается объемных образцов, используемых в экспериментах по рассеянию нейтронов и в макроскопических магнитных методах, устойчивая скирмионная решетка наблюдается только вблизи $T_{\rm C}$. Этот факт свидетельствует в пользу того, что критические флуктуации спиновой спирали стабилизируют скирмионную решетку. Возникают вопросы: почему критические флуктуации, которые служат, как правило, условием распада упорядоченной структуры, фактически обусловили появление скирмионной решетки? Почему





Рис. 9. Карты интенсивности рассеяния, показывающие температурную эволюцию магнитной системы MnSi при ориентации поля $\mathbf{H} \perp \mathbf{n}, H = 0.16 \text{ Tr}, \mathbf{k} \parallel [11\overline{1}]$.

флуктуации делают скирмионную решетку энергетически более выгодной по сравнению с конической структурой? Какова специфика критических флуктуаций спирали, приводящих к этой стабилизации? Для ответа на эти вопросы необходимо использовать иную геометрию эксперимента малоуглового рассеяния нейтронов, в которой можно одновременно наблюдать пики от скирмионной решетки и от конической фазы [75].

Для наблюдения конической фазы с волновым вектором **k**_c обычно прикладывается магнитное поле Н, перпендикулярное нейтронному пучку (рис. 7в). Эта геометрия имеет некоторое преимущество, потому что оба пика в направлениях **ОH** (коническая фаза) и $\mathbf{O} \perp \mathbf{H}$ (скирмионная решетка) могут быть одновременно зарегистрированы позиционно-чувствительным детектором (рис. 7в). Пример картины рассеяния, когда дифракционные пики при условиях $\mathbf{k} \| \mathbf{H}$ и $\mathbf{k} \perp \mathbf{H}$ могут одновременно наблюдаться, показан на рис. 7г. На рис. 9а–93 представлены карты малоуглового рассеяния, демонстрирующие температурную эволюцию магнитной структуры MnSi в области фазового перехода. С приложением магнитного поля наблюдаются три магнитных состояния: критические спиновые флуктуации со случайным ориентированием Q с максимумом интенсивности рассеяния при $Q = k_f (k_f - волновой век$ тор флуктуаций), коническая фаза при \mathbf{k}_{l} **Н** и гексагональная структура скирмионной решетки при $\mathbf{k}_{s} \perp \mathbf{H}$. Скирмионная решетка и коническая

фаза сосуществуют и конкурируют друг с другом. Они сменяют друг друга при понижении температуры: в диапазоне от $T_{\rm DM} = 31$ до $T^* = 30$ К наблюдается только коническая фаза на фоне критических флуктуаций (температура Т* определяется как точка, при которой размер флуктуации равен двум периодам спирали); в диапазоне от T^* до T_C и скирмионная решетка, и коническая фаза обнаружены на фоне критических флуктуаций; в интервале от $T_{\rm C}$ до $T_{\rm A}$ = 28.2 К скирмионная решетка доминирует над конической фазой. в то время как критические флуктуации еще наблюдаются; ниже Т_А устанавливается коническая фаза, хотя "капли" скирмионной решетки видны без какихлибо критических флуктуаций. Вероятно, скирмионная решетка локализована на поверхности образца.

Отметим, что скирмионная решетка формируется в температурном диапазоне как выше, так и ниже $T_{\rm C}$, где размер флуктуации достигает или превышает два ее периода. Поэтому, чтобы объяснить образование скирмионной решетки вместо конической структуры, необходимо учесть две чисто геометрические особенности, или два условия, налагающиеся на спиральные флуктуации. Первое условие – ее корреляционная длина должна быть в 2 раза больше периода спиновой модуляции. Это совершенно необходимо для формирования элементарной ячейки скирмионной решетки. Второе условие – волновой вектор флуктуаций должен быть "изотропным", т.е. направлен произвольно. Среди всех возможных направлений волнового вектора всегда найдутся те, которые перпендикулярны полю. Именно они способствуют формированию скирмионной решетки. Таким образом, сочетание двух геометрических особенностей, присущих спиральным флуктуациям, приводит к формированию скирмионной решетки. Можно заметить, что роль флуктуаций аналогична роли поверхности, которая рассматривается как дефект, стабилизирующий скирмионную решетку. Замечательной особенностью флуктуаций (которая отличается от поверхности) является их распределение по объему образца, что приводит к объемному образованию скирмионной решетки [75].

3.5. Эволюция магнитной структуры MnSi с замещением атомами Fe и Co

Проблема существования скирмионной решетки в нецентросимметричных спиральных магнетиках хоть и вызывает наибольший интерес исследователей всего мира ввиду высокого прикладного значения, но все же не исчерпывает богатства физических явлений, характерного для данного класса материалов. В частности, не меньший фундаментальный интерес представляет изучение квантовых фазовых переходов, которые могут возникать в условиях высокого давления [76] или могут быть индуцированы изменением состава образцов [77].

Замещение марганца железом в изоструктурных твердых растворах Mn_{1-x} Fe_xSi подавляет геликоидальный порядок [78]. Исследования с помощью малоуглового рассеяния нейтронов [77, 61] вместе с магнитными данными и измерениями удельной теплоемкости [77-79] обнаружили квантовую критическую точку, соответствующую подавлению дальнего порядка спиральной фазы в Mn_{1-x} Fe_xSi. Однако эта квантовая критическая точка при $x_{c1} = 0.11 - 0.12$ замаскирована флуктуациями спиновой спирали [61, 77, 79]. Этот флуктуационный режим спиновой спирали, иногда называемый киральной спиновой жидкостью [80, 81], исчезает при второй квантовой критической точке $x_{c2} = 0.24$. Таким образом, было показано, что Mn_{1-x} Fe_xSi претерпевает последовательность двух квантовых фазовых переходов [79].

Детальный анализ эффекта Холла в Mn_{1-x} Fe_xSi показал, что замена Mn на Fe приводит скорее к дырочному легированию, а не к естественному электронному легированию [82]. Две группы носителей заряда вносят вклад в эффект Холла, и соотношение между ними меняет знак постоянной эффекта Холла при $x_{c1} = 0.11$, что определенно связано с первой квантовой критической точкой в этих соединениях.



Рис. 10. Магнитная фазовая диаграмма Mn_{1-x} Fe_xSi: эксперимент (а), теория (б). PM – парамагнитная фаза, GP – фаза Гриффитса, CF и QF – области доминирования классических и квантовых флуктуаций [79, 83]. LRO (long-range order) – дальний магнитный порядок, SRO (short-range order) – ближний магнитный порядок.

Таким образом, магнитная фазовая T—x-диаграмма твердых растворов замещения Mn_{1-x} Fe_xSi характеризуется наличием двух квантовых критических точек, первая из которых $x^* \sim 0.11$ соответствует исчезновению дальнего спирального магнитного порядка (рис. 10), а вторая $x_c \sim 0.24$ — подавлению магнитной фазы с ближним магнитным порядком. Также установлено, что микроскопической причиной возникновения сложного квантового критического режима является эволюция структуры поверхности Ферми, обусловленная изменением состава твердого раствора [83].

Несмотря на то что MnSi считается типичным зонным магнетиком [84], совокупность экспериментальных данных о магнитном рассеянии [85] и электронном парамагнитном резонансе [86] однозначно свидетельствует о локализации спиновой плотности на ионах марганца. В такой ситуации применима модель обмена Рудермана–Киттеля–Касуи–Иосиды (РККИ). В результате можно ожидать, что не только эффекты беспорядка замещения, но и конкуренция между формирующими систему магнитными взаимодействиями будут приводить к потере дальнего магнитного порядка и образованию фаз с ближним магнитным порядком в соответствии с наблюдаемой магнитной фазовой диаграммой *T*-*x* (рис. 10).

Аналогичным образом влияние на магнитную систему MnSi оказывает замещение атомами Co, с той лишь разницей, что характерные критические концентрации оказываются вдвое меньше. Если принять во внимание факт изменения электронной структуры в результате замещения как основной, оказывающий влияние на изменение магнитного порядка, наблюдаемого в эксперименте, то уменьшение критических концентраций в 2 раза логично.

4. МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА MnGe – ИСКЛЮЧЕНИЕ ИЗ ПРАВИЛА

4.1. Температурный фазовый переход и критические флуктуации

Другим классом бинарных соединений со структурой типа *B*20 являются моногерманиды переходных металлов. Моногерманиды Mn, Fe, Со и их твердые растворы, так же как и MnSi, относятся к кубическим магнетикам со структурой типа *B*20 и обладают близкими по значению параметрами решетки. Однако эти системы изучены значительно меньше. Это связано с тем, что структура типа *B*20 метастабильна в случае бинарных соединений моногерманидов переходных металлов. Указанные соединения не встречаются в природе в естественных условиях и могут быть синтезированы лишь при высоких давлениях и температурах [34].

Моногерманиды переходных металлов демонстрируют удивительные магнитные свойства, которые бьют рекорды температуры магнитного упорядочения ($T_{\rm C} = 278$ K для FeGe [23]) и абсолютной величины волнового вектора магнитной спирали ($k_s = 2.2$ нм⁻¹ для MnGe) [28, 87, 88]. Геликоидальное упорядочение магнитной структуры было дополнительно подтверждено методами мюонной спектроскопии [29]. Магнитный момент на один магнитный атом для соединения MnGe при температуре 2 K составляет 1.8 $\mu_{\rm B}$, что в 4.5 раза превосходит магнитный момент 0.4 $\mu_{\rm B}$ Mn в соединении MnSi, обнаруженный при малых температурах: $T \rightarrow 0$ K.

Исследования расширения кристаллической решетки соединения MnGe с температурой методом дифракции синхротронного излучения на монокристаллах показали, что в отличие от MnSi коэффициент температурного расширения моногерманида марганца демонстрирует инварное поведение во всем диапазоне температур T < 270 K [27]. Это может свидетельствовать о существовании в системе спиновых корреляций уже при T = 270 K, влияние которых на кристаллическую

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

структуру растет при понижении температуры. Несмотря на это принято считать, что температура фазового перехода для MnGe равна $T_{\rm C} = 170~{\rm K}$ и определяется как максимум температурной зависимости магнитной восприимчивости [29, 87-91]. Однако пик температурной зависимости магнитной восприимчивости, характерный для антиферромагнитных материалов, размыт вблизи $T_{\rm C}$, а температурная зависимость магнитной восприимчивости при $T_{\rm C} < T < 300$ К не описывается законом Кюри-Вейса [92]. Исследования сопротивления моногерманида марганца показали изменение знака константы топологического эффекта Холла при температурах порядка 130 К в малых полях [89]. Также методами мюонной спектроскопии и спектроскопии Мессбауэра были обнаружены магнитные флуктуации при температурах много меньше Т_с [29, 91]. Исследования магнитного фазового перехода в этом соединении с помощью методов малоуглового рассеяния нейтронов, а также нейтроной спектроскопии подтвердили наличие геликоидальных флуктуаций уже при низких температурах: $T \approx$ ≈ 30 K [28, 33].

Совместный анализ данных синхротронной дифракции и нейтронного малоуглового рассеяния показал, что период магнитной спирали при температурах ниже $T_{\rm com} = 32 \pm 5$ К равен шести периодам кристаллической решетки [33]. Таким образом, магнитная структура при низких температурах соразмерная, и только при температуре выше $T_{\rm com}$ (com – commensurate, соразмерная) это соотношение нарушается. Возникновение геликоидальных флуктуаций при температурах выше $T_{\rm com}$ указывает на частичное упорядочение магнитной структуры в несоразмерном состоянии и на существенное влияние анизотропии кристалла на формирование магнитного порядка в этом соединении [33].

Помимо неустойчивости геликоидальной структуры при низких температурах методом малоуглового рассеяния нейтронов на образце соединения MnGe удалось проследить эволюцию основных параметров магнитной структуры с температурой. В частности, благодаря детальному анализу экспериментальных данных удалось обнаружить, что магнитная система состоит из ферромагнитных вкраплений с характерным размером порядка единиц нанометров, окруженных парамагнитной фазой при температурах выше 170 К, которая определена как T_{SRF} на рис. 11 (SRF – short range ferromagnetic correlations – φepромагнитные корреляции ближнего порядка) [28]. Температурные зависимости интегральных интенсивностей различных вкладов в рассеяние представлены на рис. 11а, позиции и ширины брэгговского рефлекса, положения гауссианов,



Рис. 11. Температурная зависимость: а – интегральной интенсивности различных вкладов в нейтронное рассеяние, б – позиции k_s , ширины к брэгговского рефлекса и диффузного рассеяния. SH (stable helix) – область существования устойчивой геликоидальной структуры, FH (fluctuated helix) – область существования геликоидальных флуктуаций в отсутствие стабильной структуры, IM (intermixed state) – область сосуществования геликоидальных флуктуаций и ферромагнитных корреляций, FN (ferromagnetic nanoregions) – область существования ферромагнитных корреляций, $T_{\rm N}$ – температура формирования устойчивой геликоидальной структуры, $T_{\rm DM}$ – температура возникновения ферромагнитных корреляций, $T_{\rm SRF}$ – температура возникновения геликоидальных флуктуаций.

описывающих рассеяние при высоких температурах, и их ширин — на рис. 11б.

Таким образом, температурный переход в соединении MnGe можно описать следующим образом: при температуре T = 10 К магнитная система сформирована как спиновая спираль с периодом $2\pi/k_s = 2.9$ нм (рис. 11б). Переход в парамагнитное состояние в этом соединении размыт по температуре – более чем на 100 К выше температуры возникновения дальнего геликоидального магнитного порядка 130 ± 2 K, которая определена как T_N, тогда как геликоидальные флуктуации возникают уже при 30 К (область SH+FH на рис. 11). Геликоидальные флуктуации присутствуют также выше температуры T_N и хорошо разрешимы вплоть до температуры $T_{\rm h} = 150 \pm 5 \; {\rm K} \; ({\rm h}$ helix – спираль) (область FH на рис. 11), выше которой пик от магнитной спирали уже невозможно разрешить на фоне мощного критического рассеяния (область IM на рис. 11). При температурах выше $T_{\text{SRF}} = 170 \pm 5$ К кривая диффузного рассеяния хорошо описывается законом Гинье, что свидетельствует о ферромагнитных неоднородностях в системе с обратной корреляционной длиной к ≈ 2 нм⁻¹ (область FN на рис. 11). Диффузное рассеяние, описываемое функцией Гаусса, хорошо разрешимо вплоть до температур $T_{\rm C}$ ~270 K.

4.2. Фазовая H-Т-диаграмма MnGe

Магнитная структура MnGe под действием внешнего магнитного поля исследована методом малоугловой дифракции нейтронов в [31, 88]. В [88] рассказано о возможном существовании А-фазы уже при низких температурах в отсутствие внешнего магнитного поля, однако данное наблюдение можно объяснить, в том числе, особенностями охлаждения поликристаллического образца в сильных магнитных полях. В результате проведенных в [31] исследований подтвердить данное наблюдение не удалось, как и не удалось обнаружить А-фазу в данном соединении в диапазоне температур 5-200 К и полей с индукцией 0-5 Тл. Измеренные величины критических полей H_{C1} , H_{C1m} и H_{C2} и их эволюция с температурой представлены на рис. 12 [31]. Отсутствие А-фазы в соединении MnGe, несмотря на широкий температурный диапазон сушествования геликоидальных флуктуаций, косвенно указывает на то, что основное магнитное состояние системы сформировано за счет других взаимодействий, нежели в случае соединений, родственных MnSi.

4.3. Магнитная структура MnGe с замещением атомами Fe и Co

Увеличение концентрации атомов Fe в квазибинарном соединении Mn_{1-x} Fe_xGe в диапазоне x < 0.4 не приводит к существенным изменениям волнового вектора магнитной спирали при низких температурах [24, 93], но уже рост *x* в пределах 0.4–0.75 приводит к существенному уменьшению величины волнового вектора k_s магнитной струк-



Рис. 12. Фазовая диаграмма *H*-*T* (магнитное полетемпература) для соединения MnGe.

туры соединения Mn_{1-x} Fe_xGe вплоть до нуля при $x \rightarrow x_{C} = 0.75$.

Исследования соединений $Mn_{1-x}Fe_xGe$ с x << 0.5 методом малоуглового рассеяния нейтронов показали, что с ростом параметра х заметно увеличивается объемная доля геликоидальных магнитных флуктуаций уже при низких температурах [26, 94]. Объемная доля устойчивой геликоидальной структуры, в свою очередь, падает с ростом х и обращается в ноль при $x_{c1} \approx 0.35$. Корреляционная длина флуктуаций, обнаруженных в соединениях $Mn_{1-x}Fe_xGe \ c \ 0.25 < x < 0.4$, не зависит от температуры при $T \le T_{OF}$, (T_{OF} – температура возникновения флуктуаций квантовой (QF – quantum fluctuations), или не тепловой, природы) [26]. При концентрации $x = x_{c2} \approx 0.45$ наблюдается резкий переход геликоидальной магнитной системы с малым периодом магнитной спирали k_a ~ 1 в геликоидальную структуру с большим периодом магнитной спирали $k_s a \ll 1$, где a — параметр кристаллической решетки. Согласно закону Вегарда параметр кристаллической решетки а линейно зависит от параметра x и уменьшается от 0.479 \pm ± 0.001 нм при x = 0.0 до 0.4700 ± 0.001 при x = = 1.0 [95].

В результате проведенных экспериментов для соединений Mn_{1-x} Fe_xGe с x < 0.45 были определены четыре критические температуры: T_N , T_h , T_{SRF} и T_{QF} [26, 94]. Для соединений Mn_{1-x} Fe_xGe с x > 0.45 была определена температура перехода T_C из парамагнитного состояния в геликоидальное [24] (рис. 13). Температура T_C соответствует температуре геликоидального магнитного упорядо-



Рис. 13. Фазовая диаграмма T-x (температура–концентрация) магнитной структуры соединений Mn_{1-x} Fe_xGe.

чения соединений Mn_{1-x} Fe_xGe с $x \ge 0.5$ и является единственной критической температурой, обнаруженной для этих соединений.

Исследования эволюции магнитной структуры соединений Mn_{1-x} Fe_xGe c x < 0.45 во внешнем магнитном поле позволили не только проследить изменения напряженностей критических полей H_{C1}, H_{C1m} и H_{C2} с температурой, но и обнаружить существование А-фазы (или упорядочение магнитной системы в скирмионную решетку) в широком диапазоне температур (20-130 К) и полей (1-3 Тл). Это не было обнаружено ранее для MnGe и является рекордом среди нецентросимметричных спиральных магнетиков (рис. 14) [31]. Помимо аномально широкой области существования скирмионной решетки, обнаруженной в соединениях Mn_{1-x} Fe_xGe с x < 0.45, другой важной особенностью является наименьший период структуры из всех обнаруженных на текущий момент. Подобная ширина температурного диапазона существования А-фазы может быть объяснена существованием в системе геликоидальных флуктуаций уже при низких температурах [26].

Замещение атомов Mn атомами Co в соединении Mn_{1-x} Co_xGe вплоть до 45% приводит к схожим изменениям магнитной системы в соединениях Mn_{1-x} Fe_xGe c x < 0.45 [30]. Помимо описанных ранее критических температур T_N , T_h , T_{QF} , T_{SRF} для соединений Mn_{1-x} Co_xGe c $x \ge 0.2$ удалось определить температуру T_C , которая соответствует температуре магнитного перехода из фазы высокотемпературных ферромагнитных корреляций в фазу парамагнитных флуктуаций ферромагнитной природы.



Рис. 14. Фазовые диаграммы поле-температура для соединений Mn_{1-x} Fe_xGe, *x*: a - 0, 6 - 0.1, B - 0.2, r - 0.3.

Полученная в результате проведенных исследований фазовая Т-х-диаграмма представлена на рис. 15. Начиная с самых низких температур Т и концентраций х устойчивая геликоидальная структура разрушается, и растет объемная доля геликоидальных флуктуаций. Увеличение параметра х либо температуры Т приводит к плавному замещению стабильной геликоидальной структуры фазой геликоидальных флуктуаций при температуре $T_{\rm N}$. Как видно из рис. 15, эта температура уменьшается с ростом параметра х от 130 К для x = 0 и обращается в ноль при $x_{c1} \approx 0.25$. Напомним, что для соединений $Mn_{1-x}Fe_xGe x_{c1} \approx 0.35$. Область на фазовой диаграмме Т-х, ограниченная температурой ТОF, которая была определена для соединений $Mn_{1-x}Co_xGe$ с 0.20 < x < 0.45(рис. 15), соответствует области геликоидальных флуктуаций квантовой природы [30].

Не меньший интерес представляет изменение магнитной структуры соединений Mn_{1-x}Co_xGe с

температурой в диапазоне концентраций 0.45 < < x < 0.9. В результате исследования магнитной структуры в соединениях $Mn_{1-x}Co_xGe \ c \ x = 0.5$ и 0.6 удалось обнаружить смешанное состояние магнитной системы с двумя различными периодами магнитной спирали в диапазонах температур *T* < 70 и 20-60 К соответственно [30]. Аналогичный эффект был обнаружен в соединениях $Mn_{1-x}Rh_{x}Ge$ и интерпретирован как "доворот" магнитной спирали на границах кристаллитов [32]. С другой стороны, сосуществование в образце геликоидальных флуктуаций с двумя различными периодами спирали может быть обусловлено присутствием эффективного взаимодействия РККИ. Лишь при x > 0.6 магнитная структура соединений Mn_{1-x}Co_xGe становится устойчивой и полностью определяется только взаимодействием ДМ и кубической анизотропией. Изменение соотношения между этими двумя взаимодействиями приводит к исчезновению геликоидального


Рис. 15. Фазовая диаграмма T-x (температура-концентрация) магнитной структуры $Mn_{1-x} Co_x Ge, x < 0.45$.

порядка и формированию ферромагнитного порядка в соединении с x = 0.9 (рис. 16), т.е. если энергия магнитной анизотропии в этом кубическом кристалле достаточно большая по сравнению с энергией взаимодействия ДМ. В результате ферромагнитный порядок более предпочтителен для магнитной системы, чем геликоидальный [56].

4.4. Почему в MnGe не образуется скирмионная решетка

Отсутствие A-фазы в соединении MnGe, доказанное с помощью метода малоуглового рассеяния, противоречит выводам, сделанным ранее на основе других экспериментальных методик, а именно малоугловой дифракции нейтронов после охлаждения образца во внешнем магнитном поле [96] и просвечивающей электронной микроскопии Лоренца [97]. Тем не менее полученный результат хорошо согласуется с предположением о необходимости существования в системе взаимодействия ДМ для формирования скирмионной решетки [98-100]. Согласно теоретическим расчетам, приведенным в [101–104], константа D обменного взаимодействия ДМ уменьшается при $x \to 0$. Таким образом, можно сделать вывод, что основополагающим для формирования геликоидальной магнитной структуры соединения MnGe является другое взаимодействие, отличное от взаимодействия ДМ, приводящее к формированию магнитной спирали. Предположительно, этим взаимодействием является эффективное взаимодействие РККИ [105]. Увеличение концентрации Fe в данном случае приводит к росту взаимодействия ДМ и уменьшению влияния эффективного взаимодействия РККИ на магнитную систему. Концентрационные зависимости средней шири-



Рис. 16. Зависимость волнового вектора \mathbf{k}_s при 10 К и температуры магнитного упорядочения T_h от концентрации Со *x* для Mn_{1-x} Со_{*x*} Се с *x* < 0.45 и T_C для Mn_{1-x} Со_{*x*} Се с 0.45 с *x* < 0.8. Для соединения $\mathrm{Mn}_{0,1}$ Со_{0.9} Се указана температура ферромагнитного упорядочения $T_C = 42$ К.

ны диапазона магнитных полей для существования скирмионной решетки в соединениях $Mn_{1-x}Fe_xGe$ и средней расчетной величины константы ДМ, полученной на основе расчетов [101— 104], представлены на рис. 17а и 176 соответственно.

Таким образом, эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов на образцах соединений $Mn_{1-x}Fe_xGe$ и $Mn_{1-x}Co_xGe$ позволили проследить изменение баланса между эффективным взаимодействием РККИ и взаимодействием ДМ, которые приводят к формированию геликоидальной магнитной структуры в широком диапазоне концентраций. Начиная от чистого соединения MnGe замещение атомов Mn атомами Fe или Co приводит к увеличению влияния взаимодействия ДМ на магнитную структуру соединения. Взаимодействие ДМ полностью разрушает дальний порядок магнитной структуры, сформированной эффективного РККИ-взаимодейвследствие ствия уже при $x_{c1} \approx 0.35$ в случае $Mn_{1-x}Fe_xGe$ и $x_{c1} \approx 0.25$ в случае Mn_{1-x}Co_xGe. Дальнейшее увеличение параметра х приводит к быстрому уменьшению волнового вектора магнитной структуры $k_{\rm s}$ при $x_{\rm c2} \approx 0.45$ в обоих случаях. Это указывает на то, что взаимодействие ДМ является основным для соединений Mn_{1-x} Fe_xGe и Mn_{1-x} Co_xGe c x > > x_{c2} . Совпадение критических концентраций x_{c2} указывает на то, что изменение электронной структуры не является единственным фактором, определяющим магнитную структуру соединения. Напротив, это является дополнительным аргументом в пользу необходимости учета взаимодействия между соседними магнитными атома-



Рис. 17. Зависимость от концентрации Fe в соединениях Mn_{1-x} Fe_xGe: а – средней ширины диапазона существования скирмионной решетки, б – константы взаимодействия ДМ [101–104] и ее среднего значения.

ми, находящимися во второй координационной сфере, при формировании магнитной структуры соединения MnGe [105].

По-видимому, можно предположить, что в случае моногерманидов механизм изменения магнитной структуры с ростом параметра х аналогичен случаю Mn_{1-x} Fe_xSi, но инвертирован. То есть увеличение концентрации атомов Fe или Co в соединениях на основе MnGe приводит к увеличению концентрации электронов и делокализации магнитных моментов. Конкуренция этих взаимодействий в итоге приводит к дестабилизации магнитной структуры и резкому уменьшению длины волнового вектора магнитной спирали k_s при $x_{c2} \approx 0.45$. То есть основным взаимодействием для магнитной структуры соединений на основе MnGe с x > 0.45 является взаимодействие ДМ, а эффективное РККИ является инструментом для дестабилизации магнитной структуры. Также при x < 0.45 сосуществование симметричного обменного эффективного взаимодействия РККИ, формирующего акиральную геликоидальную структуру, и асимметричного взаимодействия ДМ, знак которого строго определяет связь между магнитной и структурной киральностью, может привести к формированию 100%-ной киральной геликоидальной магнитной структуры.

5. ПЕРЕВОРОТ СПИНОВОЙ КИРАЛЬНОСТИ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Методом рассеяния поляризованных нейтронов можно различить левозакрученную или правозакрученную спиновую спираль [3]. Основная идея метода основана на том факте, что сечение магнитного упругого рассеяния поляризованных нейтронов состоит из поляризационно не зависящего и поляризационно зависящего вкладов. Последний оказывается также антисимметричным относительно переданного импульса нейтронов **Q**, что и служит признаком нарушения киральной симметрии магнитной системы. Этот вклад может быть измерен как разница двух интенсивностей рассеяния при падении на образец нейтронного пучка с поляризацией вдоль $(+P_0)$ и против $(-P_0)$ ведущего магнитного поля **h** в фиксированной точке постранства импульсов $\mathbf{Q} = \mathbf{k}$. Для численного определения киральности можно ввести величину Р_s (разницу между двумя интенсивностями в точке обратного пространства Q, нормированную на их сумму), которая связана простым соотношением с мерой спиновой киральности системы у:

$$P_s(\mathbf{Q}) = \frac{I(+P_0) - I(-P_0)}{I(+P_0) + I(-P_0)} = \gamma(\mathbf{P}_0 \mathbf{e}_{\mathbf{Q}}) = \gamma P_0 \cos \varphi,$$

где ϕ — угол между вектором поляризации \mathbf{P}_0 и вектором рассеяния $\mathbf{e}_{\mathbf{Q}}$. Методом малоугловой дифракции с использованием позиционно-чувствительного детектора можно одновременно регистрировать интенсивность рассеяния двух различных брэгговских рефлексов при $\mathbf{Q} = \mathbf{k}$ и $\mathbf{Q} = -\mathbf{k}$.

На рис. 18 продемонстрирована типичная картина малоугловой дифракции, полученная от образца моносилицида марганца MnSi при температуре T=25 К и поляризации вдоль ($+P_0$) (рис. 18а) и против ($-P_0$) (рис. 18б) магнитного поля. Здесь ведущее магнитное поле приложено вдоль диагонали куба [111]. Хорошо видно магнитное брэгговское отражение 111 с волновым вектором $\mathbf{Q} = -\mathbf{k} \| \mathbf{P}_0$. Симметричный пик при $\mathbf{Q} = -\mathbf{k}$ наблюдается из-за того, что величина поляризации

2022



Рис. 18. Малоугловая дифракция поляризованных нейтронов на магнитной спирали в MnSi с поляризацией вдоль (а) и против (б) ведущего магнитного поля.

 $P_0 = 0.93$, т.е. пучок неидеально поляризован. Поскольку MnSi известен как образец, демонстрирующий левую кристаллографическую киральность, его рассматривали в качестве эталонного, а соответствующие карты интенсивности рассеяния — как калибровочные во всех экспериментах с другими образцами соединений Fe_{1-x}Co_xSi и Mn_{1-y}Fe_ySi. Параметр үдля этого образца был равен 1 ± 0.01 во всем диапазоне температур $T < T_{\rm C}$. В результате проведенных экспериментов было установлено, что в соединении MnSi левая кристаллическая структрура всегда приводит к левой магнитной спирали, а правая — к правой.

Результаты исследований соединений Fe_{1-x}Co_xSi показали, что знак ДМ-взаимодействия зависит от концентрации Со [57]. Благодаря методу малоуглового рассеяния нейтронов удалось напрямую установить связь между структурой и магнетизмом в этом геликомагнитном соединении со структурой типа В20. При малых х левая структура приводит к правым спиралям, при $x > x_{\rm C} = 0.65$, наоборот, левая структура приводит к левым магнитным спиралям. Таким образом, удалось показать, что еще один фактор – сложная электронная структура – способнен поменять киральность спирали, очевидно, вместе со знаком взаимодействия ДМ. В результате был обнаружен переворот спиновой киральности при $x_{\rm C} = 0.65$ в соединениях Fe_{1-x}Co_xSi. Было бы, разумеется, интересно проследить изменения знака магнитной киральности от положительного к отрицательному в твердых растворах Mn_{1-x} Fe_xSi. К сожалению, недопированные соединения FeSi оказываются магнитно неупорядоченными вплоть до низких температур, а спиновая спираль наблюдается только в узком диапазоне концентраций допированного железом MnSi (Mn_{1-x} Fe_xSi c $0 \le x \le 0.17$).



Рис. 19. Волновой вектор спирали \mathbf{k}_s при T = 5 К для соединений Mn_{1-x} Fe_xGe.

Как показали экспериментальные результаты малоугловой дифракции нейтронов и СКВИДмагнетометрии, моногерманиды железа FeGe и марганца MnGe, так же как и их твердые расворы Mn_{1-x} Fe_xGe, оказались магнитно упорядоченными системами с критической температурой выше 100 К. Обнаружена плоская спиновая спираль с волновым вектором, который меняется от максимального значения $|\mathbf{k}| = 2.3$ нм⁻¹ для MnGe через минимум при $x_{\rm C} = 0.75$ ($|\mathbf{k}| \rightarrow 0$) до $|\mathbf{k}| = 0.09$ нм⁻¹ для FeGe [24].

Данные СКВИД-магнетометрии подтверждают ферромагнитную природу соединения с $x_{\rm C}$ = = 0.75. Наблюдаемое превращение спиновой спирали в ферромагнетик объясняется разным знаком магнитной киральности для соединений с $x > x_{\rm C}$ и $x < x_{\rm C}$. Эксперименты по дифракции синхротронного излучения и поляризованных нейтронов на монокристалле FeGe показали, что знак спиновой киральности противоположен знаку кристаллической киральности. Поскольку знак спиновой киральности меняется при $x = x_{\rm C}$, можно сделать вывод, что для MnGe знаки спиновой и кристаллической киральности совпадают. Таким образом, был обнаружен переворот спиновой киральности при x_C = 0.75 в соединениях Mn_{1-x} Fe_xGe (рис. 19). Установленные факты способствовали пересмотру феноменологической теории, которой до недавнего времени описывали магнитную структуру этих магнетиков [56].

На сегодня показано, что в соединениях $Fe_{1-x}Co_xGe$ магнитная структура представляет собой спираль с периодом, который меняется в диапазоне от 300 до 3000 Å [25]. В этих соединениях обнаружен переворот спиновой киральности

Образец	Γ _C	γ_m
FeSi (допирован Со) [3, 57]	(+1)	(1)
	(1)	(+1)
CoSi (допирован Fe) [57]	(+1)	(+1)
	(1)	(1)
MnSi [3]	(+1)	(+1)
	(1)	(1)
FeGe [24, 25]	(+1)	(1)
	(1)	(+1)
MnGe [24]	(+1)	(+1)
	(1)	(1)
CoGe [25, 30]	(+1)	(+1)
	(1)	(1)
Cu ₂ OSeO ₃ [106]	(+1)	(+1)

Таблица 1. Результаты измерения соотношения структурной $\Gamma_{\rm C}$ и магнитной γ_m киральностей в моносилицидах и моногерманидах переходных металлов

системы при концентрации $x_{\rm C} = 0.6$ — система становится ферромагнетиком. Различие в критических концентрациях $x_{\rm C} = 0.65$ для моносилицидов и $x_{\rm C} = 0.6$ для моногерманидов достаточно мало. Более детальный подбор образцов вблизи критической концентрации позволит объяснить сложный характер перехода спиральной магнитной структуры в ферромагнитную при $x_{\rm C}$. Что касается соединений ${\rm Mn}_{1-x}{\rm Co}_x{\rm Ge}$, то переворот спиновой киральности в этих системах не обнаружен. В табл. 1 представлены результаты, полученные в экспериментах по определению киральности моносилицидов и моногерманидов переходных металлов [30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В описанных работах сделана попытка ответить на вопрос, обусловленный проблемой связи киральности кристаллической и магнитной структур в нецентросимметричных соединениях. Был показан факт переворота магнитной киральности в твердых растворах нескольких соединений. Также показано, что эти соединения при определенных условиях становятся ферромагнетиками, а именно в случае, когда анизотропное обменное взаимодействие оказывается больше взаимодействия ДМ.

Исследован температурный фазовый переход в геликоидальных магнетиках с ДМ-взаимодействием на примере MnSi. Установлено, что MnGe является исключением из ряда геликоидальных магнетиков на основе ДМ-взаимодействия, будучи системой, полностью управляемой РККИвзаимодействием. Обнаружен квантовый фазовый переход в соединениях на основе MnGe, когда допирование Fe или Co приводит к образованию геликоидальной структуры на основе ДМвзаимодействия.

Изучена природа *А*-фазы (скирмионной решетки) и установлено, что наблюдаемая структура не является плотноупакованной решеткой, состоящей из отдельных квазичастиц — скирмионов, а представляет собой пример сложной (двумерной) модуляции спинов в магнетиках аналог спиновой спирали. Экспериментально показана существенная роль флуктуаций спиновой спирали в образовании скирмионной решетки, объясняющая появление решетки вблизи критической температуры.

Авторы выражают благодарность В.А. Дядькину, Свен-Арне Зигфриду, Е.В. Москвину, Н. Мартину, И. Мирбо за активное участие в проведении экспериментальных исследований и плодотворном обсуждении полученных результатов. Авторы также благодарны Д. Мензелю, Л.Н. Фомичевой и А.В. Цвященко за представленные образцы для исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-1201050).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Flack H.D. // Acta Cryst. A. 1983. V. 39. № 6. P. 876.
- Flack H.D., Bernardinelli G. // Acta Cryst. A. 1999. V. 55. № 5. P. 908.
- 3. *Grigoriev S.V., Chernyshov D., Dyadkin V.A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. № 3. P. 037204.
- Grigoriev S.V., Chernyshov D., Dyadkin V.A. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 012408.
- Dyadkin V., Grigoriev S., Ovsyannikov S.V. et al. // Acta Cryst. B. V. 70. 2014. P. 676.
- Vocadlo L., Price G.D., Wood I.G. // Acta Cryst. B. 1999. V. 55. P. 484.
- 7. Dmitrienko V.E. // Acta Cryst. A. 1994. V. 50. P. 515.
- 8. Van der Marel D., Damascelli A., Schulte K., Menovsky A. // Physica B. 1998. V. 244. P. 138.
- Wilhelm H., Schmidt M., Cardoso-Gil R. et al. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2007. V. 8. P. 416.
- Grigoriev S.V., Maleyev S.V., Okorokov A.I. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 134420.
- Hopkinson J.M., Kee H.-Y. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. № 22. P. 224441.
- 12. Fawcett E., Maita J.P., Wernick J.H. // Int. J. Magn. 1970. V. 1. P. 29.
- Matsunaga M., Ishikawa Y., Nakajima T.J. // Phys. Soc. Jpn. 1982. V. 51. P. 1153.
- 14. Stishov S.M., Petrova A.E., Khasanov S. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 052405.
- Stishov S.M., Petrova A.E., Khasanov S. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 235222.
- Stishov S.M., Petrova A.E., Shikov A.A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 236403.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

- 17. Grigoriev S.V., Dyadkin V.A., Menzel D. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 224424.
- Grigoriev S.V., Maleyev S.V., Dyadkin V.A. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 092407.
- Grigoriev S.V., Dyadkin V.A., Moskvin E.V. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 144417.
- Muhlbauer S., Binz B., Jonietz F. et al. // Science. 2009. V. 323. P. 915.
- 21. Rossler U.K., Bogdanov A.N., Pfleiderer C. // Nature. 2006. V. 442. P. 797.
- 22. *Pfleiderer C., Adams T., Bauer A. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 164207.
- Lebech B., Bernhard J., Freltoft T. // J. Phys.: Condens Matter. 1989. V. 1. № 35. P. 6105.
- Grigoriev S.V., Potapova N., Siegfried S.-A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. P. 207201.
- Grigoriev S.V., Siegfried S.-A., Altynbayev E.V. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 174414.
- Altynbaev E., Siegfried S.-A., Moskvin E. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 174403.
- Valkovskiy G.A., Altynbaev E.V., Kuchugura M.D. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2016. V. 28. P. 375401.
- Altynbaev E., Siegfried S.-A., Dyadkin V. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 174420.
- Martin N., Deutsch M., Bert F. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 174405.
- 30. Altynbaev E., Siegfried S.-A., Strauβ P. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. № 14. P. 144411.
- Altynbaev E., Martin N., Heinemann A. et al. // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. P. 100404(R).
- Martin N., Deutsch M., Chaboussant G. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 020413(R).
- Martin N., Mirebeau I., Franz C. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. P. 100402(R).
- *Tsvyashchenko A.* // J. Less Common Metals. 1984.
 V. 99. № 2. P. L9.
- 35. *Khvostantsev L.G., Vereshchagin L.F., Novikov A.P. //* High Temp. High Press. 1977. V. 9. P. 637.
- 36. Ishikawa Y., Shirane G., Tarvin J.A., Kohgi M. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 11. P. 4956.
- 37. *Ishikawa Y., Tajima K., Bloch D., Roth M.* // Solid State Commun. 1976. V. 19. № 6. P. 525.
- Ishikawa Y., Arai M. // J. Phys. Soc. Jpn. 1984. V. 53. № 8. P. 2726.
- Gregory C., Lambrick D., Bernhoeft N. // J. Magn. Magn. Mater. 1992. V. 104–107. Pt 1. P. 689.
- Koyama K., Goto T., Kanomata T., Note R. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 2. P. 986.
- 41. Date M., Okuda K., Kadowaki K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1977. V. 42. № 5. P. 1555.
- Manyala N., Sidis Y., DiTusa J.F. et al. // Nature. 2000. V. 404. № 6778. P. 581.
- Kusaka S., Yamamoto K., Komatsubara T., Ishikawa Y. // Solid State Commun. 1976. V. 20. № 9. P. 925.
- Kawakami M., Hihara T. // J. Phys. Soc. Jpn. 1968.
 V. 25. № 6. P. 1733.
- Motoya K., Yasuoka H., Nakamura Y. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1978. V. 44. № 3. P. 833.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

- 46. Yasuoka H., Jaccarino V., Sherwood R.C., Wernick J.H. // J. Phys. Soc. Jpn. 1978. V. 44. № 3. P. 842.
- 47. *Plumer M.L.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. № 36. P. 7503.
- 48. Plumer M.L., Walker M.B. // J. Phys. C. 1981. V. 14. № 31. P. 4689.
- 49. Walker M.B. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 13. P. 9315.
- 50. *Maleyev S.V.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. № 17. P. 174402.
- 51. *Koyama K., Goto T., Kanomata T., Note R. //* Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 986.
- 52. Bak P., Jensen M.H. // J. Phys. C. 1980. V. 13. P. L881.
- 53. Nakanishia O., Yanase A., Hasegawa A., Kataoka M. // Solid State Commun. 1980. V. 35. P. 995.
- 54. Дзялошинский И.Е. // ЖЭТФ. 1964. Т. 46. С. 1420.
- 55. Iguchi Y., Uemura S., Ueno K., Onose Y. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 184419.
- Grigoriev S.V., Sukhanov A.S., Maleyev S.V. // Phys. Rev. B. 2018. V. 91. P. 224429.
- 57. Siegfried S.-A., Altynbaev E.V., Chubova N.M. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 184406.
- Pappas C., Lelievre-Berna E., Falus P. et al. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 197202.
- Pappas C., Lelievre-Berna E., Bentley P. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 224405.
- Grigoriev S.V., Maleyev S.V., Moskvin E.V. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 144413.
- 61. *Grigoriev S.V., Moskvin E.V., Dyadkin V.A. et al.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 224411.
- Janoschek M., Garst M., Bauer A. et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 134407.
- 63. Grigoriev S.V., Maleyev S.V., Okorokov A.I. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 214414.
- 64. Ishimoto K., Yamaguchi H., Yamaguchi Y. et al. // J. Magn. Magn. Mat. 1990. V. 90–91. P. 163.
- Ishimoto K., Yamaguchi Y., Suzuki J. et al. // Physica B. 1995. V. 213–214. P. 381.
- Lebech B., Harris P., Skov Pedersen J. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1995. V. 140. P. 119.
- 67. *Moskvin E., Grigoriev S., Dyadkin V. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. P. 077207.
- 68. Adams T., Muhlbauer S., Pfleiderer C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 217206.
- Neubauer A., Pfleiderer C., Binz B. et al. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 186602.
- Muenzer W., Neubauer A., Adams T. et al. // Phys. Rev. B. 2010.V. 81. P. 041203(R).
- 71. Adams T., Chacon A., Wagner M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 237204.
- 72. White J.S., Levatic I., Omrani A.A. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. P. 432201.
- Rößler U.K., Bogdanov A.N., Pfleiderer C. // Nature. 2006. V. 442. P. 797.
- 74. *Grigoriev S.V., Potapova N., Dyadkin V.A. et al.* // JETP Lett. 2014. V. 100. № 3. P. 238.
- 75. Чубова И.М., Москвин Е.В., Дядькин В.А. и др. // ЖЭТФ. 2017. Т. 152. № 5. С. 933.
- 76. Pfleiderer C., McMullan G.J., Julian S.R., Lonzarich G.G. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 8330.

- 77. *Bauer A., Neubauer A., Franz C. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 064404.
- Nishihara Y., Waki S., Ogawa S. // Phys. Rev. B. 1984.
 V. 30. P. 32.
- 79. Demishev S.V., Lobanova I.I., Glushkov V.V. et al. // JETP Lett. 2013. V. 98. P. 829.
- Tewari S., Belitz D., Kirkpatrick T.R. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 047207.
- Kruger F., Karahasanovic U., Green A.G. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 067003.
- Glushkov V.V., Lobanova I.I., Ivanov V.Yu. et al. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. P. 256601.
- Демишев С.В., Глушков В.В., Григорьев С.В. // Успехи физ. наук. 2016. Т. 186. С. 628.
- Moriya T. Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism. Berlin: Springer-Verlag, 1985.
- Demishev S.V., Glushkov V.V., Lobanova I.I. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 045131.
- Demishev S.V., Samarin A.N., Glushkov V.V. et al. // JETP Lett. 2014. V. 100. P. 28.
- Makarova O.L., Tsvyashchenko A.V., Andre G. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 205205.
- Kanazawa N., Kim J.-H., Inosov D.S. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 134425.
- Kanazawa N., Onose Y., Arima T. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 156603.
- DiTusa J.F., Zhang S.B., Yamaura K. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 144404.
- Deutsch M., Bonville P., Tsvyashchenko A.V. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 144401.

- Tsvyashchenko A., Sidorov V.A., Fomicheva L.N. et al. // Solid State Phenom. 2012. V. 190. P. 225.
- Shibata K., Yu X.Z., Hara T. et al. // Nature Nanotechnol. 2013. V. 8. P. 723.
- 94. Алтынбаев Е.В., Суханов А.С., Siegfried S.A. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2016. Т. 10. № 8. С. 5.
- 95. *Takizawa H., Sato T., Endo T., Shimada M.* // J. Solid State Chem. 1988. V. 73. P. 40.
- 96. Grigoriev S.V., Sukhanov A.S., Altynbaev E.V. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 220415(R).
- 97. Tanigaki T., Shibata K., Kanazawa N. et al. // Nano Lett. 2015. V. 15. P. 5438.
- 98. Yu X.Z., Onose Y., Kanazawa N. et al. // Nature. 2010. V. 465. P. 901.
- 99. Yu X.Z., Kanazawa N., Onose Y. et al. // Nature Mater. 2011. V. 10. P. 106.
- 100. *Tonomura A., Yu X., Yanagisawa K. et al.* // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 1673.
- 101. Koretsune T., Kikuchi T., Arita R. // J. Phys. Soc. Jpn. 2018. V. 87. P. 041011.
- 102. Gayles J., Freimuth F., Schena T. et al. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. P. 036602.
- 103. Kikuchi T., Koretsune T., Arita R., Tatara G. // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. P. 247201.
- 104. Mankovsky S., Wimmer S., Polesya S., Ebert H. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 024403.
- 105. Chizhikov V.A., Dmitrienko V.E. // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 214402.
- 106. Dyadkin V., Prša K., Grigoriev S.V. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 140409(R).