———— ОБЗОРЫ ———

УЛК 538.91

НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ИМПУЛЬСНОМ РЕАКТОРЕ ИБР-2: СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

© 2021 г. Д. П. Козленко¹, С. Е. Кичанов^{1,*}, Е. В. Лукин¹, Б. Н. Савенко¹

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия *E-mail: ekich@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 01.06.2020 г. После доработки 15.06.2020 г. Принята к публикации 15.06.2020 г.

Представлен обзор экспериментальных возможностей и результатов недавних исследований кристаллической и магнитной структуры функциональных материалов в широком диапазоне высоких давлений и температур на дифрактометрах ДН-12 и ДН-6 модернизированного импульсного высокоточного реактора ИБР-2. Сочетание высокого потока нейтронов на образце, широкоапертурных мультидетекторных систем в комбинации с фокусирующими устройствами позволило реализовать дифракционные эксперименты с рекордно малыми объемами исследуемых образцов при сверхвысоких давлениях до 35 ГПа в диапазоне температур 5-300 К. Среди результатов недавних исследований – структурные и магнитные фазовые переходы в сегнетоэлектриках, мультиферроиках, низкоразмерных магнетиках и др.

DOI: 10.31857/S0023476121020077

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Конструкция и основные параметры нейтронных дифрактометров ДН-12 и ДН-6 для исследований при высоких давлениях

1.1. Специальный нейтронный спектрометр ДН-12 для исследования микрообразцов

1.2. Нейтронный дифрактометр ДН-6 для исследований при экстремальных условиях

1.3. Камеры высокого давления с сапфировыми и алмазными наковальнями для нейтронных дифракционных экспериментов

2. Исследования кристаллической и магнитной структуры функциональных материалов при высоких давлениях на установках ДН-12 и ДН-6

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается значительный прогресс в исследованиях материалов при воздействии экстремальных условий [1]. Воздействие высокого давления зачастую приводит к возникновению новых физических явлений в материалах, среди которых индуцированная давлением сверхпроводимость, разнообразные изменения магнитных состояний, переходы диэлектрик-металл, спиновый кроссовер, структурные и электронные фазовые переходы [1, 2]. Кроме того, исследования при высоких давлениях открывают уникальные возможности изучения микроскопических механизмов формирования физических явлений в функциональных материалах в результате анализа отклика различных свойств на изменение структурных параметров при сжатии кристаллической решетки [3-7]. Также в условиях воздействия высоких давлений и температур возможен синтез новых метастабильных форм материалов с необычными свойствами [8, 9].

Природа взаимодействия нейтронов с веществом определяет ряд преимуществ нейтронной дифракции перед соответствующими рентгеновскими методами в структурных исследованиях: высокая чувствительность к положениям в кристаллической структуре легких атомов, таких как водород и кислород, особенно в условиях структурного беспорядка: возможность исследования магнитных структур материалов; высокая проникающая способность [10, 11]. На источниках синхротронного излучения третьего поколения уже реализуются структурные исследования при сверхвысоких давлениях более 1 ТПа (1000 ГПа) [12]. Однако развитие методов нейтронной дифракции при высоких давлениях до сих пор сдерживается низкими интенсивностями источников нейтронов, на несколько порядков уступающими источникам синхротронного излучения [10, 13– 17]. Поэтому методики для исследования кристаллической и магнитной структуры материалов с помощью нейтронной дифракции при достаточно высоких давлениях порядка 10 ГПа и выше получили значительное развитие лишь в течение нескольких последних десятилетий.

В середине 1980-х годов в НИЦ "Курчатовский институт" сотрудниками лаборатории проф. В.А. Соменкова на передовом по тем временам дифрактометре ДИСК [18], установленном на стационарном реакторе ИР-8, были проведены пионерские эксперименты по нейтронной дифракции с камерами высокого давления с алмазными наковальнями. Уравнение состояния монокристаллического молекулярного дейтерия D₂ исследовалось в диапазоне давлений до 31 ГПа [19], структурные изменения в поликристаллическом дейтериде ¹⁶⁴DyD₂ – до 37 ГПа [20]. В начале 1990-х годов в этой же лаборатории была разработана техника камер высокого давления с сапфировыми наковальнями для исследований в диапазоне давлений до 12 ГПа [21], которая была реализована в исследованиях на дифрактометре ДИСК, а также на дифрактометрах ДН-12 (ЛНФ им. И.М. Франка ОИЯИ, Дубна) и G6.1 (LLB, Сакле, Франция). Примерно в это же время коллаборацией исследователей из Университета Пьера и Марии Кюри (Париж, Франция) и Университета Эдинбурга (Великобритания) была разработана техника камер высокого давления с наковальнями из карбида вольфрама с тороидальным профилем [22]. Подобный профиль наковален был ранее предложен для исследований при воздействии высоких давлений Л.Г. Хвостанцевым (ИФВД РАН) [23]. С наковальнями из карбида вольфрама камеры высокого давления могут использоваться для проведения экспериментов в диапазоне до 10 ГПа, а с наковальнями из спеченного алмаза – до 30 ГПа [24]. Такие камеры высокого давления широко используются в экспериментах на зарубежных импульсных и стационарных нейтронных источниках, в том числе на дифрактометрах PEARL [25], ISIS RAL (Великобритания); PLANET [26] J-PARC (Япония); SNAP [27, 28], SNS (ORNL, CШA); HRPT [29], SINQ (PSI, Швейцария); D20 [30], HFR (ILL France); HiPPO [31], LANSCE (LANL, CIIIA).

В последние годы развитие техники нейтронного эксперимента, в частности создание фокусирующих нейтроноводов, разработка высокоэффективных мультидетекторных систем регистрации нейтронов, развитие методов и техники создания высоких давлений, позволило как расширить диапазон достижимых в эксперименте давлений, так и существенно сократить время проведения нейтронных экспериментов со сверхмалыми объемами исследуемых образцов. Так, недавно на дифрактометре SNAP (SNS ORNL, USA) была показана возможность проведения нейтронных дифракционных экспериментов с использованием камер с алмазными наковальнями с поддержкой в диапазоне свыше 90 ГПа [28]. Отметим, что до сих пор проведение большинства экспериментов по нейтронной дифракции при сверхвысоких давлениях выше 20 ГПа было осуществлено только для ограниченного числа модельных систем с большими длинами рассеяния нейтронов или значениями упорядоченного магнитного момента [14, 19, 20, 32, 33].

нейтронной Лаборатории физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований (Дубна, Россия) на высокопоточном импульсном реакторе ИБР-2 [34] уже более четверти века успешно развиваются экспериментальные методы и техника нейтронных исследований при высоких давлениях [16, 35, 361. В середине 1990-х годов совместно с сотрудниками НИЦ "Курчатовский институт" на ИБР-2 был создан специализированный спектрометр ДН-12 для проведения исследований с помощью методов нейтронной дифракции, неупругого некогерентного рассеяния нейтронов и камер высокого давления с сапфировыми наковальнями в диапазоне до 7 ГПа [35, 36]. Недавно с учетом многолетнего опыта проведения экспериментальных работ на ДН-12 был создан новый светосильный нейтронный дифрактометр ДН-6 [16], сочетающий в себе более высокий поток нейтронов на образце, широкоапертурную мультидетекторную систему, а также возможность использовать камеры высокого давления с алмазными наковальнями. В настоящее время в экспериментах на ДН-12 достигнуты давления 35 ГПа, а потенциал дальнейшего развития методики позволяет расширить доступный диапазон давлений до 50 ГПа [16]. Ниже представлен обзор экспериментальных возможностей и недавних исследований, проведенных на данных установках.

1. КОНСТРУКЦИЯ И ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НЕЙТРОННЫХ ДИФРАКТОМЕТРОВ ДН-12 И ДН-6 ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

1.1. Специальный нейтронный спектрометр ДН-12 для исследования микрообразцов

Принципиальная схема времяпролетного спектрометра ДН-12 [35, 36], установленного на 12-м канале импульсного реактора ИБР-2, представлена на рис. 1. Он состоит из следующих основных компонентов: барабанный прерыватель пучка нейтронов для улучшения фоновых усло-



Рис. 1. Принципиальная схема нейтронного спектрометра ДН-12 [35, 36] на высокопоточном импульсном реакторе ИБР-2.



Рис. 2. Схематическая модель подвижной детекторной системы дифрактометра ДН-12 [35, 36] с детекторными кольцами, регистрирующей нейтроны на угле рассеяния $2\theta = 45.5^{\circ}$ (*1*) и $2\theta = 90^{\circ}$ (*2*) в общем защитном кожухе (*3*) (а). Фотография детекторной системы дифрактометра ДН-12 [35] с установленными для нейтронного эксперимента камерой высокого давления (*1*) и горизонтальным криостатом на базе гелиевого рефрижератора замкнутого цикла (*2*) (б).

вий на исследуемом образце; изогнутый нейтроновод на суперзеркалах в вакуумированном кожухе длиной 26 м; система коллимации пучка; кольцевая детекторная система в защитном кожухе; электронная система управления, регистрации и обработки нейтронных данных.

Детекторная система ДН-12 (рис. 2) состоит из двух колец радиусом 393 и 342 мм, расположенных на расстоянии 386 мм друг от друга. Каждое детекторное кольцо состоит из 16 ³Не-счетчиков СНМ-12 с индивидуальным кадмиевым коллиматором, независимо регистрирующих нейтроны. Защитный кожух с двумя детекторными кольцами может перемещаться вдоль оси нейтронного пучка, что обеспечивает диапазон углов рассеяния нейтронов 20 от 45.5° до 138.4°. Электронный модуль MPD32 [37] обеспечивает накопление данных с детекторной системы. С помощью программного комплекса SONIX+ [38] реализуются процедуры и алгоритмы автоматизации экспе-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 2 2021

риментов и визуализации экспериментальных данных.

Для создания низких температур на образце используется гелиевый рефрижератор замкнутого цикла, позволяющий проводить нейтронные эксперименты в диапазоне температур 10–300 К [39]. В настоящее время для спектрометра ДН-12 разрабатывается система охлаждающихся магнитов на сверхпроводящих обмотках [40]. Эта система позволит проводить эксперименты при магнитных полях до 5 Тл и низких температурах до 10 К с камерами высокого давления с сапфировыми наковальнями. Основные параметры дифрактометра ДН-12 представлены в табл. 1.

1.2. Нейтронный дифрактометр ДН-6 для исследований при экстремальных условиях

Создание нового высокоинтенсивного дифрактометра ДН-6 на 6Б-канале реактора ИБР-2 стало логическим продолжением многолетнего

	ДН-12	ДН-6
Поток тепловых нейтронов на образце, н/см ² /с	1.5×10^{6}	3.5×10^{7}
Пролетные базы, м:		
замедлитель-образец	26.0	30.0
образец-детектор	0.4	0.5
Экспериментальный диапазон:		
по углу рассеяния 20	45.5°-138°	40°-90°
по <i>d_{hkl},</i> Å	0.5-12	0.8-11.2
Разрешение дифрактометра $\Delta d/d$ при $d = 2$ Å:		
при угле рассеяния $2\theta = 45^{\circ} (42^{\circ})$	0.022	0.030
при угле рассеяния $2\theta = 90^\circ$	0.018	0.025
при угле рассеяния $2\theta = 138^{\circ}$	0.012	_
Телесный угол детекторной системы, ср	0.125	0.75
Характерные объемы исследуемых образцов, мм ³	0.2-5	0.001-5
Диапазон достижимых давлений, ГПа	0-8	0-50
Характерное время измерения одного дифракционного спектра, ч:		
Образцы с типичным объемом $V \sim 50 \text{ мм}^3$	0.2	0.2
Образцы с малым объемом, $V \sim 1 \text{ мм}^3$	12-48	2-4
Образцы со сверхмалым объемом, $V \sim 0.01 \text{ мм}^3$	_	20-40
Температурный диапазон	10-320 K	5–320 K

Таблица 1. Основные характеристические параметры дифрактометров ДН-12 и ДН-6

опыта работ на спектрометре ДН-12 и было направлено на значительное увеличение светосилы инструмента и расширения достижимых давлений в эксперименте [16].

Нейтронный пучок на дифрактометре ДН-6 (рис. 3) формируется с помощью трехсекционного нейтроновода общей длиной 30.5 м. Первая секция нейтроновода представляет собой специ-



Рис. 3. Общая схема расположения основных компонентов дифрактометра ДН-6 [16] на 6Б-канале импульсного высокопоточного реактора ИБР-2: *1* – "сплитер" нейтронного пучка, *2* – изогнутая часть нейтроновода в вакуумированном кожухе, *3* – параболическая фокусирующая секция нейтроновода в вакуумированном кожухе, *4* – детекторная система и система окружения образца в механической системе крепежа.

альное нейтронно-оптическое устройство "сплиттер", который разделяет падающий нейтронный пучок шестого канала на две части: для ДН-6 и соседнего дифрактометра RTD для исследования процессов в реальном времени. Следующей секцией нейтроновода является изогнутая часть с радиусом кривизны 1860 м, *m* = 1 и длиной 20 м. Последней секцией нейтроновода выступает параболическая нейтронная оптическая система с вертикальной фокусировкой и m = 3, изготовленная компанией SwissNeutronics (Швейца-Сфокусированный нейтронный пучок рия). размером 10×10 мм формируется на расстоянии 870 мм от выхода нейтроновода. Эта фокусирующая секция нейтроновода дифрактометра ДН-6 [41] увеличивает суммарный поток нейтронов на образце в среднем в 6 раз [16].

Для регистрации рассеянных нейтронов на дифрактометре ДН-6 установлены два кольцевых детектора. Первый детектор состоит из 96 отдельных нейтронных счетчиков, независимо регистрирующих нейтроны из расположенных в виде шести колец по 16 счетчиков в каждом. Радиус одного детекторного кольца составляет 350 мм. Схематическое представление и фотография детекторного кольца показаны на рис. 4. Детекторная система обеспечивает регистрацию нейтронов в диапазоне углов рассеяния 20 от 87° до 93°. Нейтронные дифракционные спектры исследуемого образца получают суммированием спектров от



Рис. 4. Принципиальна схема расположения детекторных колец дифрактометра ДН-6 [16] на 6Б-канале импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 в системе крепежа: $1 - кольцевой детектор для регистрации рассеянных нейтронов для <math>2\theta \sim 90^\circ$, $2 - система кольцевого детектора для регистрации рассеянных нейтронов для углов <math>2\theta \sim 40^\circ$; $3 - положение горизонтального криостата на основе гелиевого рефрижератора замкнутого цикла (а). Фотография кольцевого детектора для регистрации рассеянных нейтронов в диапазоне углов <math>2\theta 87^\circ - 93^\circ$ [16]. Представлены предусилители нейтронных счетчиков, защита из борированного полиэтилена, секторальные радиальные коллиматоры для набора нейтронных счетчиков (б).

каждого детекторного элемента с соответствующей поправкой на угол рассеяния для каждого детектора. Второй кольцевой детектор имеет другую техническую конструкцию и содержит 96 летекторных элементов в олном обшем заполненном гелием объеме [42]. Он служит для регистрации рассеянных нейтронов в диапазоне углов 20 от 35° до 43°. Оба детекторных кольца помещены в бор-полиэтиленовые кожухи для улучшения фоновых условий на образце. Так же, как и для дифрактометра ДН-12, электроника детекторного модуля основана на платах MPD32. которые могут обеспечить сбор данных от 240 независимых детекторных элементов [37]. Программные модули SONIX+ [38] обеспечивают процедуры управления и автоматизации эксперимента. Основные параметры дифрактометра ДН-6 представлены в табл. 1.

Горизонтальный криостат [39] на основе гелиевого рефрижератора замкнутого цикла используется для низкотемпературных экспериментов в диапазоне 5–320 К. Конструкция криостата обеспечивает возможность охлаждения камер высокого давления как с сапфировыми, так и с алмазными наковальнями.

Сочетание более интенсивного нейтронного канала, детекторной системы с большим телесным углом и использование фокусирующего устройства позволили увеличить интенсивность регистрируемых в экспериментах нейтронов более чем на порядок и значительно расширить диапазон достижимых давлений.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 2 2021

1.3. Камеры высокого давления с сапфировыми и алмазными наковальнями для нейтронных дифракционных экспериментов

Для проведения экспериментов при высоких давлениях на установках ДН-12 и ДН-6 используются различные типы компактных камер высокого давления с наковальнями из монокристаллического сапфира или алмаза (рис. 5а, 5б).

Камеры высокого давления с сапфировыми наковальнями [16, 20, 21, 44] применяются для исследований в диапазоне давлений до 7 ГПа (ДН-12) или 10—12 ГПа (ДН-6) в широком диапазоне температур. Их конструкция характеризуется широкоапертурными боковыми окнами для беспрепятственного прохождения рассеянных нейтронов. Расположение этих окон соответствует геометрии детекторной системы обоих дифрактометров. Наковальни для камер высокого давления изготавливаются из монокристаллов лейкосапфира, верхние торцевые поверхности которых полируются до оптической чистоты. Для достижения квазигидростатического распределения давления в центре рабочей площадки наковальни высверливается полусферическое отверстие. Неравномерность распределения давлений по поверхности исследуемого образца в наковальнях с такими лунками обычно не превышает 10-15%. Типичный объем образца в камере высокого давления с сапфировыми наковальнями составляет около 2 мм³. Уменьшение рабочей площади наковальни и соответствующего объема образца до 0.5 мм³ позволяет достичь максимального давления до 11-12 ГПа.



Рис. 5. Камеры высокого давления, используемые для проведения экспериментов на нейтронных дифрактометрах ДН-6 и ДН-12 [16, 35]: а – компактная камера с сапфировыми наковальнями из высокопрочной стали; б – камера с сапфировыми наковальнями из бериллиевого бронзового сплава; в – миниатюрная камера Almax-Plate с алмазными наковальнями; г – с алмазными наковальнями коелертурными боковыми окнами.

Для значительного расширения диапазона давлений на более светосильном дифрактометре ДН-6 применяются камеры высокого давления с алмазными наковальнями (diamond anvils cells – DAC). В экспериментах используются несколько различных типов камер высокого давления: стандартные камеры высокого давления Almax-Plate DAC производства Almax EasyLab (Бельгия) и широкоапертурные камеры, разработанные совместно с сотрудниками НИЦ "Курчатовский институт" (рис. 5в, 5г). Камеры с алмазными наковальнями с диаметром рабочей площадки 0.5– 0.6 мм и объемом исследуемого образца около 0.01 мм³ технически позволяют достичь давлений до 50 ГПа [43, 45].

Сапфировые и алмазные наковальни оптически прозрачны, поэтому для определения давления в камерах используется метод, основанный на измерении сдвига линии флюоресценции рубина [46].

2. ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ НА УСТАНОВКАХ ДН-12 И ДН-6

За довольно продолжительное время проведения экспериментальных работ на спектрометре ДН-12 и дифрактометре ДН-6 было фактически сформировано новое научное направление, заключающееся в систематическом исследовании взаимосвязи между изменениями кристаллической и магнитной структуры и физических свойств целых классов материалов [16, 17, 36, 46]. Такой экспериментальный подход позволяет выявить микроскопические механизмы формирования наблюдаемых физических явлений, эффективно разделить вклады конкурирующих взаимодействий в следствие их различной зависимости от давления [16, 46, 47]. Ниже приведен обзор ряда недавних результатов исследований индуцированных давлением изменений кристаллической и магнитной структуры различных функциональных материалов.

На спектрометре ДН-12 проведена серия исследований структурных фазовых переходов и Р-Т-фазовых диаграмм органических сегнетоэлектриков на основе пиридина [48-50]. Исследованы структурные и магнитные фазовые диаграммы объемных и наноструктурированных перовскитоподобных манганитов с эффектом колоссального магнетосопротивления $R_{1-x}A_x$ MnO₃ (R = La, Pr, A = Ca, Sr) в широком диапазоне концентраций х, обнаружен ряд индуцированных давлением новых магнитных фазовых переходов, в частности переходы из ферромагнитного состояния (ФМ) или псевдо-СЕ АФМ-состояния в антиферромагнитное состояние (АФМ) А-типа [46, 51-54] в составах с концентрацией $x \sim 0.25 - 0.3$. В последних работах исследовались структурные аспекты формирования магнитных состояний в наноструктурированных манганитах La_{0.63}Sr_{0.37}MnO₃ и La_{0 72}Sr_{0 28}MnO₃ при воздействии высоких давлений [55, 56]. В то время как объемные аналоги этих соединений являются ферромагнетиками. в их наноструктурированной форме при атмосферном давлении наблюдается появление АФМ-фазы [55], а при увеличении давления обнаружено увеличение доли этой магнитной фазы с одновременным подавлением исходной ФМ-фазы (рис. 6). На основе полученных экспериментальных данных предложена структурная модель, описывающая магнитное фазовое расслоение в наноструктурированных манганитах [56]. В зависимости от условий синтеза наночастица оксида марганца представляет собой сложную структуру типа "ядро-оболочка", состоящую из ФМ-ядра с ромбоэдрической кристаллической структурой, окруженного слоем АФМ-фазы с А-типом магнитного упорядочения и орторомбической кристаллической структурой (рис. 6б). При повышении давления размер ФМ-ядра уменьшается, а доля АФМ-фазы увеличивается [55]. Это сопровождается резким уменьшением температуры Кюри и слабым ростом температуры Нееля магнитной компоненты наноструктурированной системы.

Проведена серия работ по исследованию индуцированных давлением эффектов спинового кроссовера на магнитные состояния и свойства сложных оксидов кобальта различного состава [58–65]. Оксиды кобальта обладают уникальной

особенностью - возможностью изменения спинового состояния ионов Со³⁺ при вариации температуры или давления. В зависимости от баланса сопоставимых по величине обменной энергии J_{H} и энергии расщепления кристаллического поля Δ_{CF}могут быть реализованы диамагнитное низкоспиновое LS ($t_{2g}^6, S = 0$) и магнитные промежуточно-спиновое IS ($t_{2g}^5 e_g^1$, S = 1) и высоко-спиновое HS ($t_{2g}^4 e_g^2$, S = 2) состояния [59, 60]. В частности, в слоистом соединении LaSrCoO₄ с тетрагональной кристаллической структурой симметрии *I4/mmm* в диапазоне давлений до 5.8 ГПа обнаружено аномальное поведение объемного теплового расширения, свидетельствующего об индуцированном давлением спиновом кроссовере ионов Со³⁺ [62]. Сделана оценка энергетического расщепления между основным (LS) и возбужденным (HS) спиновыми состояниями, $\Delta = 550$ K при P == 2.2 ГПа.

В сложном нестехиометрическом слоистом оксиде кобальта TbBaCo_{1.91}Fe_{0.09}O_{5.5} с орторомбической структурой при приложении высоких давлений наблюдалось подавление ФМ-компоненты сложного магнитного состояния, а также заметное уменьшение температуры Нееля для AФМ-фазы G-типа с барическим коэффициентом $dT_N/dP = -4$ K/ГПа [63].

Проведено исследование влияния высокого давления на структурные и магнитные свойства мультиферроиков $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$, RMn_2O_5 (R = Y, Bi) [65-67]. Соединение PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ является необычным примером мультиферроика – релаксора с выраженной магнитоэлектрической связью. При нормальных условиях PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ имеет ромбоэдрическую структуру симметрии R3m, а с понижением температуры в данном соединении ниже $T_{\rm N} = 155$ К формируется АФМупорядочение G-типа, которое остается стабильным при воздействии высоких давлений до 6.4 ГПа. При этом температура Нееля возрастает с барическим коэффициентом $dT_N/dP = 1.9 \text{ K}/\Gamma\Pi a$. Существование моноклинных полярных фаз высокого давления, выявленное из дополнительных экспериментов по рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии, в сочетании с магнитным упорядочением, характеризующимся ростом T_N в PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃, предполагает стабильность магнитоэлектрического эффекта под давлением.

В соединениях RMn₂O₅ с орторомбической структурой симметрии *Pbam* из-за сильной конкуренции магнитных взаимодействий между разновалентными ионами Mn⁴⁺ и Mn³⁺ с октаэдрическим и пирамидальным кислородным окружением формируются сложные модулированные магнитные состояния, индуцирующие возникно-



Рис. 6. Нейтронные дифракционные спектры наноструктурированного манганита $La_{0.63}Sr_{0.37}MnO_3$ [55], полученные при различных давлениях и при низкой температуре T = 4 К. Представлены экспериментальные данные и вычисленный методом Ритвельда [57] профиль. Дифракционные пики, соответствующие антиферромагнитной (AFM) и ферромагнитной (FM) фазе наноструктурированного манганита (а). Графическое представление магнитного фазового расслоения в наночастицах манганита, при котором FM-ядро окружено AFM-фазой [55, 56]. При приложении высокого давления доля FM-фазы уменьшается, а AFM – увеличивается. Представлено схематическое представление соответствующих магнитных структур (б).

вение сегнетоэлектрической поляризации ниже температуры магнитного упорядочения $T_N \sim 45$ К. В частности, в соединении YMn₂O₅ под давлением выше 1 ГПа [65] наблюдались подавление соразмерных и несоразмерных модулированных AФM-состояний с вектором распространения q == (1/2, 0, $q_z \sim 1/4$) и появление нового AФM-состояния с вектором распространения $q_1 =$ (1/2, 0, 1/2) (рис. 7). Такое поведение сильно контрастирует с рядом других систем RMn_2O_5 (R = Ho, Tb, Dy), в которых под давлением наблюдается противоположное поведение — стабилизация соразмерной АФМ-фазы с вектором распространения



Рис. 7. Нейтронные дифракционные спектры мультиферроика YMn_2O_5 [65], измеренные при различных давлениях и температурах и обработанные по методу Ритвельда. Показаны положения дифракционных пиков от орторомбической кристаллической структуры симметрии *Pbam*, исходной и индуцированной давлением АФМ-фаз с различными векторами распространения (а). Схематическое представление модулированной АФМ-структуры с вектором распространения $q_1 = (1/2, 0, 1/2)$. Показаны магнитные взаимодействия внутри цепочек ионов Mn^{4+} с октаэдрическим окружением (б).

q = (1/2, 0, 1/4). Отметим, что в соединении BiMn₂O₅, имеющем основное AФM-состояние с вектором распространения q = (1/2, 0, 1/2), при атмосферном давлении индуцированных давлением магнитных фазовых переходов не наблюдалось.

Проведено систематическое исследование влияния высокого давления на кристаллические и магнитные структуры интерметаллидов редкоземельных металлов и кобальта *R*-Со [68-71]. Данные материалы демонстрируют широкий спектр интересных физических явлений, перспективных для их использования в качестве постоянных магнитов, элементов устройств электроники и охладительной техники. Возможности управления свойствами данных материалов (например, магнитным полем) определяются корреляцией между намагниченностями *R*-и Соподрешеток, которую традиционно объясняют в рамках концепции зонного электронного метамагнетизма (ЗЭМ). Согласно этой концепции спонтанная намагниченность подрешетки кобальта возникает за счет воздействия намагниченности редкоземельной подрешетки. На протяжении долгого времени соединения *R*Co₂ считались классической модельной системой для изучения и объяснения свойств интерметаллидов, проявляющих ЗЭМ.

Выше температуры Кюри соединения *R*Co₂ (R = Tb - Er) кристаллизуются в кубической фазе Лавеса симметрии $Fd\overline{3}m$. Возникновение ферримагнитного упорядочения редкоземельной и кобальтовой подрешеток приводит к понижению симметрии кристаллической структуры до тетрагональной $I4_1/amd$ (R = Dy, Ho) или ромбоэдрической $R\overline{3}m$ (R = Tb, Er). Систематические исследования атомной и магнитной структуры соединений *R*Co₂ при вариации температуры в диапазоне 10-300 К и давления в диапазоне 0-5 ГПа методом нейтронной дифракции показали, что традиционная концепция ЗЭМ не позволяет адекватно описать поведение магнитных свойств всего класса данных материалов. Так, в соединениях TbCo₂ [68], НоСо₂ [69] и DyCo₂ [70] с относительно высокой температурой Кюри T_C реализуется высокая степень корреляции между редкоземельными и кобальтовыми магнитными подрешеткам, что прояв-



Рис. 8. Нейтронные дифракционные спектры интерметаллида ErCo₂ [71], полученные при различных давлениях и температурах. Представлены экспериментальные данные и вычисленный методом Ритвельда профиль (а). Барические зависимости температуры Кюри и упорядоченного магнитного момента на кобальтовой подрешетке в *R*Co₂ (б).

ляется в согласованном уменьшении температур Кюри подрешеток, связанном с индуцированным давлением коллапсом магнитных моментов на подрешетке Со. В соединении $ErCo_2$ [71] с меньшей T_C наблюдались индуцированный давлением коллапс магнитных моментов и заметное уменьшение температуры Кюри подрешетки Со на фоне слабо изменяющейся температуры Кюри подрешетки Ег. Для изучения взаимосвязи наблюдаемых магнитных явлений и изменений электронной структуры также были проведены теоретические расчеты из первых принципов [68–71]. Наибольшее по абсолютной величине значение барического коэффициента температуры Кюри, $dT_N/dP = -9$ К/ГПа, наблюдалось в TbCo₂, наименьшее, $dT_N/dP = -2$ К/Гпа, – в HoCo₂ для области давлений P > 2 ГПа (рис. 8). Отметим, что во всех исследуемых соединениях барический коэффициент изменения упорядоченного магнитного момента ионов Со оставался примерно одинаковым, $dM_{Co}/dP \approx -0.1 \mu_B/ГПа$.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 2 2021



Рис. 9. Нейтронные дифракционные спектры магнетита при сверхвысоких давлениях [72], полученных в камерах с алмазными наковальнями. Обозначены положения дифракционных пиков, соответствующих исходной кубической (Fd3m) и индуцированной давлением орторомбической (Bbmm) фазам магнетита. Обозначены вклады в дифракционные пики от кристаллической и магнитной структуры Fe_3O_4 (а). Модель АФМ-структуры орторомбической фазы высокого давления магнетита, полученная из данных нейтронной дифракции при высоком давлении (б).

На дифрактометре ДН-6 проведен ряд исследований кристаллической и магнитной структуры материалов в расширенном диапазоне давлений до 35 ГПа с использованием камер высокого давления с алмазными наковальнями. Определена магнитная структура орторомбической фазы высокого давления магнетита Fe₃O₄ [72], формирующейся при P > 25 ГПа при комнатной температуре (рис. 9).

Проведено исследование влияния высокого давления в диапазоне давлений до 35 ГПа и низких температур в интервале 5–300 К на магнитную структуру оксида хрома Cr_2O_3 (эсколаита) [73]. Установлено, что основное АФМ-состояние эсколаита стабильно во всем исследуемом диапазоне давлений и температур, а существование магнитного фазового перехода, ранее предположенное на основе экспериментов по генерации второй оптической гармоники [74], не подтверждено.

Отметим, что ранние нейтронные эксперименты при сверхвысоких давлениях с использованием камер высокого давления с алмазными наковальнями проводились в основном для ограниченного числа модельных систем, либо содержащих атомы с большими значениями длин когерентного рассеяния нейтронов [19, 20, 75, 76], либо с большими магнитными моментами [32, 77]. Преимущество дифрактометра ДН-6 заключается в том, что его можно использовать для исследования эффектов влияния высокого давления на широкий спектр материалов со средними длинами рассеяния нейтронов или магнитными моментами в диапазоне сверхвысоких давлений. Например, значение упорядоченного магнитного момента ионов Cr^{3+} в Cr_2O_3 при низкой температуре составляет около 3 µ_В [73], что характерно и для многих других оксидов переходных металлов.

В настоящее время ведутся работы по развитию дифрактометра ДН-6, включающие в себя замену секций изогнутой части нейтроновода с индексом зеркального покрытия m = 1 на секции с более высоким индексом m = 3 и усовершенствование детекторной системы. Завершение этих работ позволит расширить диапазон достижимых давлений в экспериментах на ДН-6 до 50 ГПа и более.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены конструкционные особенности, техника проведения экспериментов и экспериментальные возможности использования нейтронных спектрометров и дифрактометров ДН-12 и ДН-6 для исследований кристаллической и магнитной структуры широкого круга функциональных материалов при воздействии высоких давлений и температур. Показано, что данные установки обеспечивают возможность эффективного исследования физических явлений широкого круга материалов, в том числе содержащих элементы с типичными средними длинами когерентного рассеяния нейтронов и магнитного момента, включая сложные оксиды, интерметаллиды, органические материалы, в расширенном диапазоне высоких давлений до 35 ГПа и низких температур до 5 К.

Авторы выражают благодарность В.П. Глазкову (НИЦ "Курчатовский институт") за многолетнее плодотворное сотрудничество, связанное с созданием установок ДН-12, ДН-6 и развитием техники высоких давлений для нейтронных экспериментов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-52-45009_ИНД_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Mao H.-K., Chen B., Chen J. et al.* // Matter Radiat. Extrem. 2016. V. 1. P. 59.
- 2. *Frontiers of High Pressure Research* / Eds. Hochheimer H.D., Etters R.E. NY: Elsevier, 2005. 500 p.
- Kornev I.A., Bellaiche L., Bouvier P. et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 196804.
- Orgzall I., Emmerling F., Schulz B. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 295206.
- High-Pressure Crystallography / Eds. Katrusiak A., McMillan P. Netherlands: Springer, 2004. 567 p.
- 6. Giliolia E., Ehm L. // IUCrJ. 2014. V. 1. P. 590.
- Kozlenko D.P., Belik A.A., Belushkin A.V. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 094108.
- Walsh J.P.S., Freedman D.E. // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. P. 1315.
- Le Godec Y., Courac A., Solozhenko V.L. // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. P. 151102.
- Mirebeau I. // Comptes Rendus Physique. 2007. V. 7. P. 737.
- 11. *Izyumov Y.A.* Magnetic Neutron Diffraction. USA: Springer, 1970. 598 p.
- Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Solopova N.A. et al. // Sci. Adv. 2016. V. 2. P. e1600341.
- Aksenov V.L., Balagurov A.M. // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. 2016. V. 186. P. 293.
- Guthrie M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2016. V. 27. P. 153201.
- 15. *Klotz S.* Techniques in High Pressure Neutron Scattering. USA: CRC Press, 2016. 276 p.
- Kozlenko D.P., Kichanov S.E., Lukin E.V., Savenko B.N. // Crystals. 2018. V. 8 (8). P. 331.
- Belushkin A.V., Kozlenko D.P., Rogachev A.V. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2011. V. 5. P. 828.
- Glazkov V.P., Naumov I.V., Somenkov V.A., Shilshtein S.Sh. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1988. V. 264. P. 367.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 2 2021

- 19. Глазков В.П., Беседин С.П., Гончаренко И.Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. С. 661.
- 20. Somenkov V.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. S2991.
- 21. Глазков В.П., Гончаренко И.Н. // Физика и техника высоких давлений. 1991. Т. 1. С. 56.
- 22. Besson J.M., Nelmes R.J., Hamel G. et al. // Physica B. 1992. V. 180–181. P. 907.
- 23. *Khvostantsev L.G.* // High Temp. High Press. 1984. V. 16. P. 171.
- 24. Loveday J.S., Nelmes R.J., Marshall W.G. et al. // High Pressure Research. 1996. V. 14. P. 303.
- 25. Bull C.L., Funnell N.P., Tucker M.G. et al. // High Pressure Research. 2016. V. 36. P. 493.
- Arima H., Hattori T., Komatsu K. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 215. P. 012025.
- 27. *Iizuka R., Yagi T., Gotou H. et al.* // High Pressure Research. 2012. V. 32. P. 430.
- 28. Boehler R., Molaison J.J., Haberl B. // Rev. Sci. Instrum. 2017. V. 88 (8). P. 083905.
- 29. *Klotz S., Strässle Th., Rousse G. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 031917.
- Klotz S., Strässle Th., Lebert B. et al // High Pressure Research. 2016. V. 36. P. 73.
- Zhao Y., Zhang J., Xu H. et al. // Appl. Phys. A. 2010. V. 99. P. 585.
- Goncharenko I.N., Mirebeau I., Ochiai A. // Hyperfine Interact. 2000. V. 128. P. 225.
- Goncharenko I.N., Mirebeau I. // Europhys. Lett. 1997. V. 37. P. 633.
- 34. Shvetsov V.N. // Quantum Beam Sci. 2017. V. 1. P. 6.
- Aksenov V.L., Balagurov A.M., Glazkov V.P. et al. // Physica B. 1999. V. 265. P. 258.
- 36. Kozlenko D.P., Savenko B.N., Glazkov V.P., Somenkov V.A. // Neutron News. 2005. V. 16. P. 13.
- Levchanovskiy F.V., Murashkevich S.M. // Proceedings of the XXIV International Symposium Nuclear Electronics and Computing 2013. Dubna, Russia: JINR, 2013. P. 176.
- Kulikov S.A., Prikhodko V.I. // Physics of Particles and Nuclei Letters. 2016. V. 47. P. 702.
- Chernikov A.N., Trofimov V.N. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2014. V. 8. P. 956.
- 40. *Chernikov A.N., Buzdavin A.P.* // Physics of Particles and Nuclei Letters. 2019. V. 16. P. 112.
- 41. Belushkin A.V., Manoshin S.A., Kozlenko D.P., Kichanov S.E. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2018. V. 892. P. 48.
- Belushkin A.V., Buzdavin A.P., Veleshki S.I. et al. // Physics of Particle and Nuclei Letters. 2013. V. 10. P. 436.
- 43. Goncharenko I.N. // High Pressure Research. 2004. V. 24. P. 193.
- 44. Boehler R., De Hantsetters K. // High Pressure Research. 2004. V. 24. P. 391.
- 45. *Mao H.K., Xu J., Bell P.M.* // J. Geophys. Res. 1986. V. 91. P. 4673.
- 46. *Козленко Д.П., Савенко Б.Н.* // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2006. Т. 37. С. 5.

- 47. Boldyreva E.V. // Acta Cryst. B. 2019. V. 75. P. 916.
- Kozlenko D.P., Wasicki J., Glazkov V.P. et al. // Crystallography Reports. 2004. V. 50. № 1. P. 78.
- 49. Kichanov S.E., Kozlenko D.P., Wasicki J. et al. // J. Mol. Struct. 2009. V. 921. P. 68.
- 50. Кичанов С.Е., Козленко Д.П., Вонсицки Я.В. др. // Кристаллография. 2007. Т. 52. С. 468.
- Kozlenko D.P., Kichanov S.E., Voronin V.I. et al. // JETP Lett. 2005. V. 82. P. 501.
- Kozlenko D.P., Chan T.A., Kichanov S.E. et al. // JETP Lett. 2010. V. 92. P. 590.
- Vu M.T., Kozlenko D.P., Kichanov S.E. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 681. P. 527.
- 54. Kichanov S.E., Kozlenko D.P., Khiem L.H. et al. // Chem. Phys. 2020. V. 528. P. 110541.
- Belozerova N.M., Kichanov S.E., Jirák Z. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 646. P. 998.
- 56. *Belozerova N.M., Kichanov S.E., Kozlenko D.P. et al.* // IEEE Transactions on Magnetics. 2017. V. 53. P. 1.
- 57. Rietveld H.M. // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. P. 65.
- 58. Rutkauskas A.V., Kozlenko D.P., Troyanchuk I.O. et al. // JETP letters. 2015. V. 101. P. 820.
- 59. Kozlenko D.P., Rutkauskas A.V., Dang N.T. et al. // JETP Lett. 2014. V. 100. P. 380.
- 60. Голосова Н.О., Козленко Д.П., Воронин В.И. др. // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 90.
- 61. Golosova N.O., Kozlenko D.P., Nicheva D. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 508. P. 166874.
- Lis O.N., Kichanov S.E., Kozlenko D.P. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 487. P. 165360.

- 63. Golosova N.O., Kozlenko D.P., Kichanov S.E. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 494. P. 165801.
- Kozlenko D.P., Dang N.T., Golosova N.O. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 134435.
- Kozlenko D.P., Kichanov S.E., Lukin E.V. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 174107.
- Kozlenko D.P., Dang N.T., Kichanov S.E. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 134409.
- 67. Dang N.T., Kozlenko D.P., Kichanov S.E. et al. // J. Electron. Mater. 2017. V. 46. P. 3373.
- 68. *Burzo E., Vlaic P., Kozlenko D.P. et al.* // J. Alloys Compd. 2013. V. 551. P. 702.
- 69. Burzo E., Vlaic P., Kozlenko D.P. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 584. P. 393.
- 70. Burzo E., Vlaic P., Kozlenko D.P. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 724. P. 1184.
- Kozlenko D.P., Burzo E., Vlaic P. et al. // Scientific Reports. 2015. V. 5. P. 8620.
- 72. Kozlenko D.P., Dubrovinsky L.S., Kichanov S.E. et al. // Scientific Reports. 2019. V. 9. P. 1.
- Golosova N.O., Kozlenko D.P., Kichanov S.E. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 722. P. 593.
- Bayarjargal L., Winkler B. // Appl. Phys. Lett. 2013.
 V. 102. P. 182403.
- 75. Sadykov R.A., Gruzinp L., Suhoparov V.A. // High Pressure Research. 1995. V. 14. P. 199.
- 76. Besson J.M., Pruzan Ph., Klotz S. et al. // AIP Conf. Proc. 1994. V. 309. P. 409.
- 77. Salamatin D.A., Sidorov V.A., Kichanov S.E. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 755. P. 10.