

Антиузельные дефекты в окисных манганитах

Ю.Г. Чукалкин, А.Е. Теплых



Установлены основные закономерности образования антиузельных дефектов при облучении быстрыми нейтронами окисных перовскитоподобных манганитов. Показано, что антиузельные дефекты оказывают сильнейшее влияние на параметры кристаллической и магнитной структур, приводя к разнообразным структурным и магнитным превращениям.

Окисные перовскитоподобные манганиты активно исследуются на протяжении последних 10–15 лет. Тем не менее влияние межподрешеточного разупорядочения катионов на структурное и магнитное состояния оставалось практически неизученным. Вероятно, это связано с тем, что в термодинамически равновесных фазах перовскитоподобных соединений такое разупорядочение невозможно по размерным причинам. Такие структурные дефекты, образующиеся, по-видимому, исключительно при облучении высокоэнергетичными частицами, называют обычно “антиузельными” дефектами.

Методами нейтронной и рентгеновской дифракций, магнитными методами мы исследовали образцы манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.2$), облученных различными флюенсами быстрых нейтронов в исследовательском ядерном реакторе ИВВ-2М. Радиационные повреждения твердого тела при облучении быстрыми нейтронами образуются преимущественно в каскадах атом-атомных смещений (КАС), вызванных первично выбитым атомом. Поэтому на рис. 1 в качестве примера приведена зависимость концентрации антиузельных дефектов в манганитах от доли объема образца, подвергнутого воздействию КАС, а не флюенса. Линейный характер зависимостей указывает, что предельная концентрация антиузельных дефектов образуется при однократном воздействии КАС на участок кристалла.

Образование антиузельных дефектов при облучении, т.е. взаимное замещение катионов Mn и La(Ba) с ионными радиусами, различающимися более чем в два раза, неизбежно приводит в структуре перовскита к значительным некоррелированным смещениям близлежащих ионов. Величина их сопоставима с коррелиро-

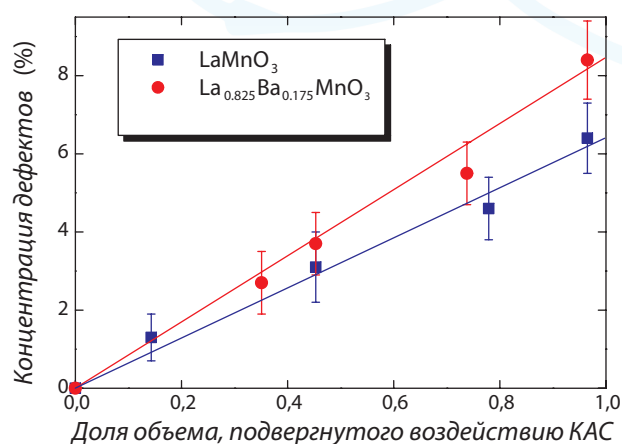
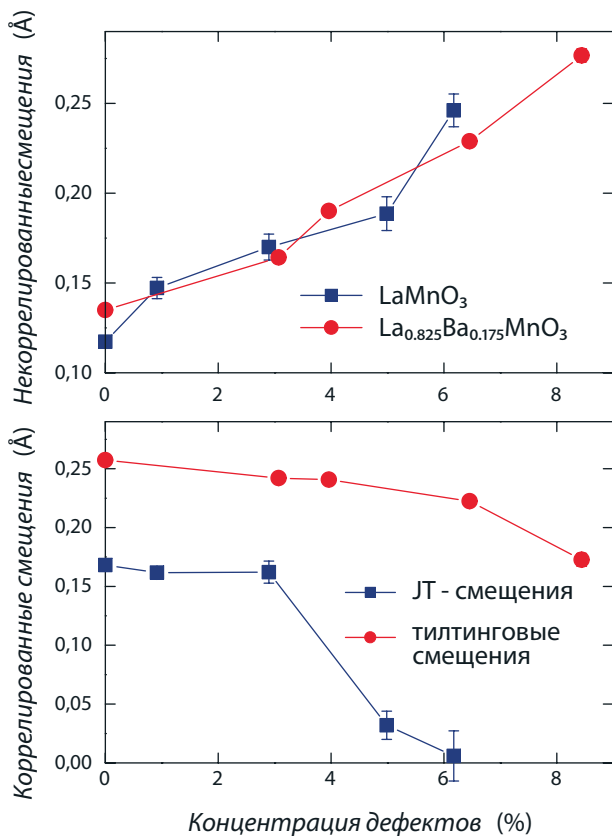


Рис. 1

Зависимость концентрации антиузельных дефектов в манганитах от доли объема образца, подвергнутого воздействию КАС: точки – эксперимент (дифракция нейтронов), сплошная линия – расчет

ванными смещениями анионов в результате воздействия тилтинговых (ψ , ϕ) и Ян-Теллеровских (JT) мод (см. рис. 2), принимающих участие в формировании орторомбической (ромбоэдрической) структуры манганитов.

Исследования показали, что кооперативные структурные последствия при таком “дисторсионном” воздействии существенно зависят от концентрации антиузельных дефектов и, следовательно, величины некоррелированных смещений. При концентрации ~6 % разрушается JT-мода Q_2 (см. рис. 2); при ~10 % разрушается («плавится») тилтинговая мода ϕ . При дальнейшем увеличении концентрации антиузельных дефектов разрушается трансляционная симметрия перовскитного кристалла. Соответственно, мы наблюдали при облучении следующие структурные фазовые превращения: орторомбическая O' → орторомбическая O^* ($x=0$) фазы, ромбоэдрическая → кубическая ($x=0.2$), и переход в аморфное состояние ($x=0.2$ и YFeO_3).


Рис.2

Зависимость статических некоррелированных и коррелированных (тилтинговых и JT) смещений ионов кислорода в манганитах от концентрации антиузельных дефектов.

Магнитное состояние манганитов со смешанной валентностью, как известно, формируется в результате ферро- и антиферромагнитных взаимодействий, носящих конкурирующий характер. Это, во-первых, косвенный обмен $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$, который может быть как отрицательным, так и положительным, в зависимости от того, какие именно орбитали катионов и анионов перекрываются. Во-вторых, это кинетический ферромагнитный обмен $Mn^{4+}-O-Mn^{3+}$, обусловленный делокализацией электрона (дырки). Образование антиузельных дефектов вызывает возникновение случайного локального потенциала, который оказывает существенное влияние на свойства носителей заряда и в конечном итоге приводит к частичной или полной локализации носителей. С другой стороны, повышение симметрии облученных кристаллов модифицирует схему косвенного обмена. Например, разрушается JT-мода, ответственная за формирование антиферромагнетизма А-типа в диэлектрике $LaMnO_3$. Как следствие, косвенный

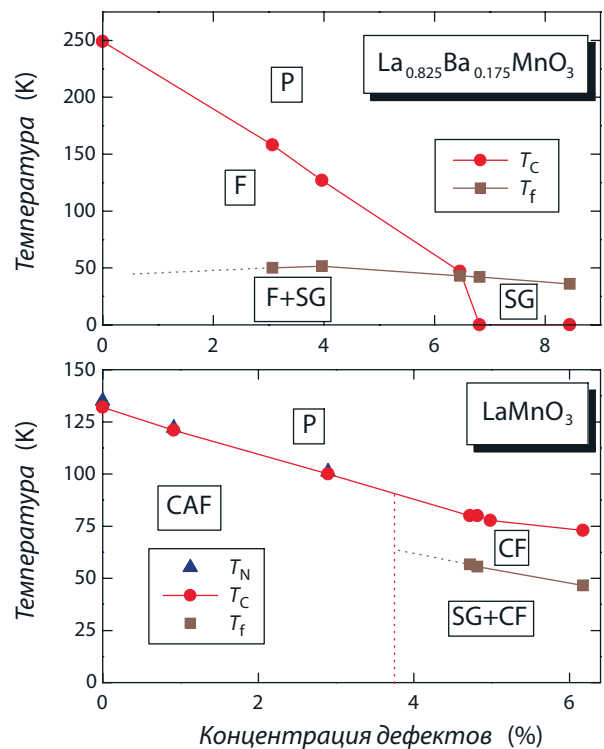

Рис.3

Диаграмма магнитного состояния манганитов: P – парамагнетик, F – ферромагнетик, CF – скошенный ферромагнетик, CAF – скошенный антиферромагнетик, SG – спиновое стекло.

ферромагнитный обмен, обусловленный перекрытием e_g -орбиталей марганцевых и p_g -орбиталей кислородных ионов, становится трехмерным, и исходный антиферромагнетизм А-типа трансформируется в скошенное ферромагнитное состояние. Совокупность этих факторов и приводит к наблюдаемым трансформациям магнитоупорядоченных состояний при облучении: антиферромагнетик → ферромагнетик ($x=0$), ферромагнетик → спиновое стекло в легированных манганитах (см. рис.3). Облучение быстрыми нейтронами фактически является способом создания наноразмерных структурных новообразований без изменения сплошности и химического состава образца с помощью образования радиационных дефектов в каскадах. Смешанные магнитные состояния (рис. 3) являются следствием взаимодействия ферро- и антиферромагнитных фаз, существующих в структурно неоднородных облученных манганитах.

Подробности в публикациях.

Публикации:

Ю.Г. Чукалкин, А.Е. Теплых и др. ФММ 99, 45 (2005); Phys. Stat. Sol. (b) 242, R70 (2005); ФТТ 48, 2183 (2006); Phys. Stat. Sol. (RRL) 1, R19 (2007); ФММ 104, № 1 (2007).