

## Дефекты и структура кристалла манганита $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$

© С.Ф. Дубинин, Ю.Г. Чукалкин, С.Г. Теплоухов, В.Е. Архипов, В.Д. Пархоменко, Я.М. Муковский\*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

\* Московский институт стали и сплавов,  
117936 Москва, Россия

E-mail: dubinin@uraltc.ru

(Поступила в Редакцию 2 ноября 2005 г.  
В окончательной редакции 15 января 2006 г.)

Дефектное состояние в ферромагнитном кристалле манганита  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  достигалось посредством воздействия быстрых нейтронов ( $E > 0.1 \text{ MeV}$ ). Быстрый нейтрон относится к классу частиц, обуславливающих кластерный характер повреждения кристаллической решетки. Объемная доля кластеров в кристалле после облучения дозой  $F = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  ( $T_{\text{irr}} = 340 \text{ K}$ ) составила  $\cong 40\%$ . С помощью дифракции тепловых нейтронов и магнитных измерений изучались структурное и магнитное состояния модифицированного манганита. Обнаружено, что в облученном кристалле подавляются кооперативный эффект Яна–Теллера, исходные зарядовые моды и снижается температура ферромагнитного упорядочения. Кристаллическая структура манганита под воздействием быстрых нейтронов переходит из орторомбической  $O'$  в псевдокубическую фазу  $O^*$ . Приведены аргументы в пользу того, что особенности структурного состояния облученного манганита обусловлены длинноволновой деформацией, индуцированной в кристалле антиузельными дефектами.

Работа выполнена при финансовой поддержке госконтракта ФАНИ № 02.452.12.7012, гранта № РИ-112/001/298, программы ОФН РАН (проект № 14УрОРАН/договор № 11/05), программы Президиума РАН № 9 „Новые материалы и структура“, проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 04-02-16053.

PACS: 61.72.Dd, 61.80.Hg, 75.50.Dd

Основная идея настоящей работы состоит в том, что посредством воздействия быстрых нейтронов можно перевести кристалл манганита  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  в неравновесное метастабильное состояние, которое не может быть получено никакими другими способами. Детальный анализ атомной и магнитной структур такого радиационно-модифицированного манганита позволяет, по нашему мнению, расширить существующие физические представления относительно формирования структурного состояния соединений данного класса.

Напомним картину повреждения быстрыми нейтронами кристаллической решетки оксидных материалов. Хорошо известно, что быстрые нейтроны  $n^0$  обуславливают радиационные повреждения твердых тел по схеме [1]:  $n^0 \Rightarrow \text{ПВА} \Rightarrow \text{КАС}$ , где ПВА — первично выбитый быстрым нейтроном атом, КАС — каскад атомных столкновений. В процессе движения ПВА производит смещения других атомов кристалла — вторично выбитых атомов, которые в свою очередь образуют дальнейшие атомные смещения. Этот процесс атомных столкновений продолжается в кристалле до полной остановки индуцированного движения атомов. Таким образом, в течение пробега ПВА происходит ветвление атомных смещений в кристалле или, другими словами, образование так называемого каскада атомных столкновений. К сожалению, прямое экспериментальное исследование КАС в твердом теле, по-видимому, невозможно. Однако некоторую информацию о самих КАС можно получить посредством изучения микрообластей, поврежденных в кристалле каскадами.

В настоящее время накопился довольно значительный банк данных о каскадах и радиационных дефектах в металлах и металлических сплавах [1]. Значительно меньше в этом направлении изучен класс соединений, относящихся к оксидам. В работе [2] магнитными методами детально исследовалась картина радиационного разупорядочения модельного оксида, а именно феррита цинка со структурой шпинели. В  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  послекаскадные микрообласти являются очень контрастными. Схема каскадной функции в цинковом феррите приведена нами в работе [3]. Отметим прежде всего, что послекаскадная область в  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  является существенно делокализованной и состоит из большого числа субкаскадных областей (средний линейный размер субкаскадной области составляет  $\cong 15 \text{ \AA}$ ). Это является результатом большой длины пробега ПВА в кристаллической решетке оксида ( $\sim 1000 \text{ \AA}$ ), которая определяется относительно небольшой плотностью тяжелых ионов в соединениях данного класса (легкие ионы кислорода не участвуют в формировании каскада [2]). Основные параметры каскадной функции в  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  были подтверждены в работе [4] методом малоуглового рассеяния тепловых нейтронов. В работе [3] было показано, что характер послекаскадной области в соединениях на основе  $\text{LaMnO}_3$  согласуется с моделью, предложенной в [1,2].

В качестве объекта исследования в данной работе был выбран кристалл ферромагнитного соединения  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ . Кристалл оксида был выращен методом зонной плавки. Разброс блоков мозаики в кристалле не превышал  $25'$ . Образец имел форму цилиндра

диаметром  $d = 0.5$  см и высотой  $l = 0.6$  см. Кристаллографическое направление  $[110]$  в репере перовскитного куба отклоняется относительно оси цилиндра образца приблизительно на  $10^\circ$ .

Представлялось целесообразным выбрать величину дозы облучения быстрыми нейтронами такой, чтобы, с одной стороны, имели место заметные изменения кристаллической и магнитной структур манганита, а с другой — в кристалле еще сохранялся значительный объем, не поврежденный КАС. На наш взгляд, оптимальным уровнем облучения быстрыми нейтронами является доза  $F = 2 \cdot 10^{19}$  см $^{-2}$ . В самом деле, хорошо известно [1], что объемная доля микрообластей кристалла, подвергнутых воздействию КАС, определяется выражением

$$c = 1 - \exp(-\beta \cdot F), \quad (1)$$

где  $\beta$  — кинетический параметр, связанный с сечением радиационных повреждений. В работе [5] установлено, что для всех оксидов, в которых соотношение катионов и анионов на формульную единицу близко к 2/3, кинетический параметр одинаков и составляет  $2.8 \cdot 10^{-20}$  см $^2$ . Таким образом, находим, что величина параметра  $c$  в исследуемом нами манганите  $\cong 0.4$ , а объемная доля, не поврежденная КАС, равна соответственно  $\cong 0.6$ . Облучение быстрыми нейтронами ( $E > 0.1$  MeV) производилось при температуре 340 К в активной зоне ядерного реактора.

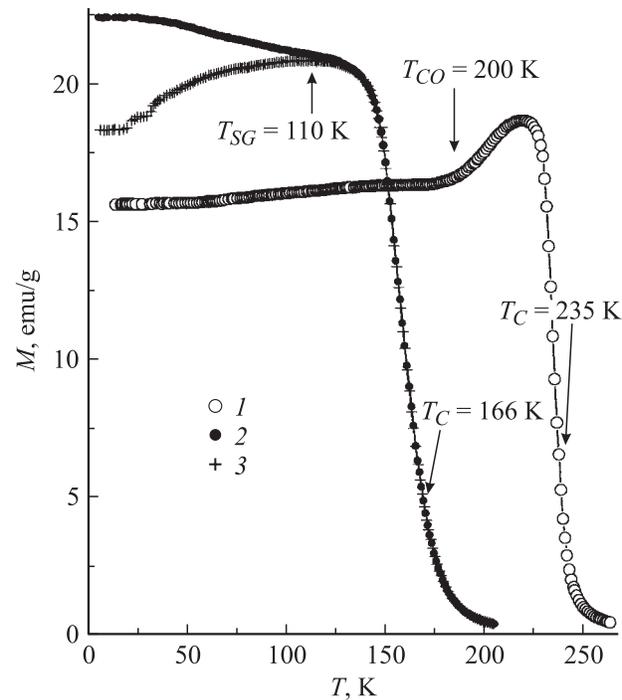
Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов были выполнены на многодетекторном дифрактометре для исследований монокристаллов. Длина волны падающих на образец нейтронов  $\lambda$ , сформированная двойным кристаллом-монокроматором из пиролитического графита и деформированного германия, составляла 1.567 Å. Эффективная монохроматизация первичного пучка и оптимальный выбор длины волны монохроматических нейтронов позволили подавить на нейтронограмме монокристалла эффекты кратных дифракционных гармоник. Это обстоятельство существенно повышает чувствительность нашей нейтронографической методики. Магнитные измерения проводились на специальном вибромагнитометре, оборудованном для работы с радиоактивными образцами.

Рассмотрим сначала результаты магнитных измерений, представленных на рис. 1. На этом рисунке кривая 1 — температурная зависимость намагниченности исходного кристалла  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ , кривые 2, 3 — функции  $M(T)$  облученного кристалла после охлаждения от комнатной температуры в магнитном поле и без него соответственно. Отметим здесь, что намагниченность образцов измерялась в сравнительно небольшом внешнем магнитном поле 0.41 кОе, которое было выбрано для того, чтобы на кривых  $M(T)$  проявлялись эффекты, обусловленные изменением магнитной жесткости кристалла из-за возможных изменений его магнитного порядка и структурных параметров.

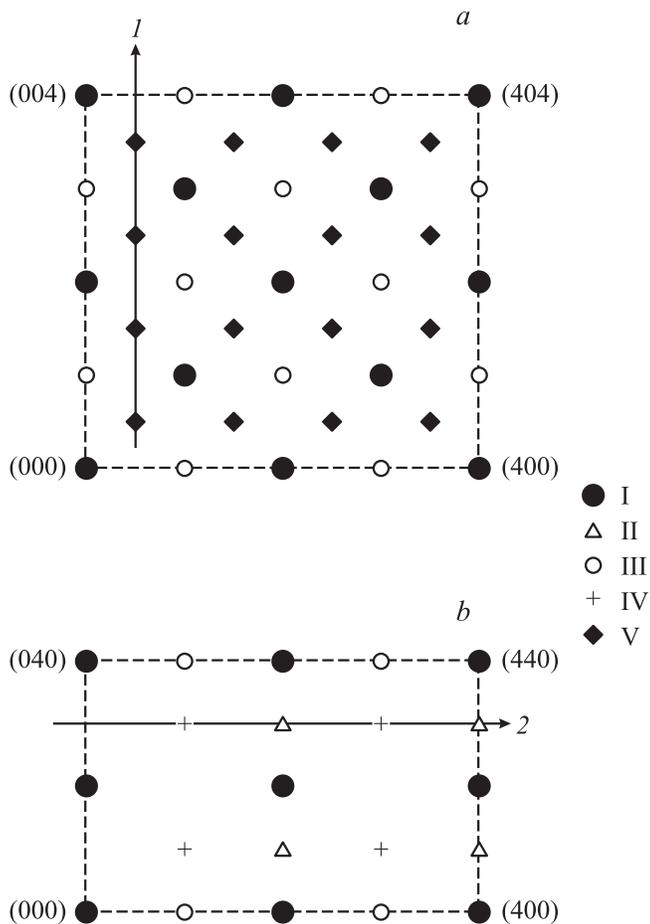
Как видно из рис. 1, функция  $M(T)$  исходного кристалла в интервале 5–200 К слабо зависит от температуры.

Выше 200 К имеет место куполообразное возрастание намагниченности. Это уменьшение магнитной жесткости связано с разрушением в исходном кристалле манганита дальнего зарядового упорядочения ( $T_{CO} = 200$  К [6]). Ферромагнитный порядок в  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  в соответствии с многочисленными литературными данными исчезает при температуре  $T_C = 235$  К. На кривых  $M(T)$  радиационно-модифицированного манганита можно выделить две особенности. Одна из них (при  $T_C = 166$  К) связана с возникновением ферромагнитного упорядочения, вторая особенность свидетельствует о возникновении неэргодичности спин-системы ниже 110 К. Обсудим более подробно полученные результаты.

Вначале сопоставим величины средних магнитных моментов иона марганца при  $T = 5$  К в кристалле манганита до и после воздействия быстрых нейтронов. Эти величины, измеренные во внешнем магнитном поле 20 кОе (большое значение магнитного поля необходимо для получения состояния магнитного насыщения в соединении с сильной спин-решеточной связью), составили 3.85 и 2.8  $\mu_B$ . Значение  $\bar{\mu}$  в исходном кристалле находится в хорошем согласии с расчетным значением  $\bar{\mu} = (1-x)\mu^{3+} + x\mu^{4+}$ , где  $x = 0.15$ ,  $\mu^{3+} = 4\mu_B$ ,  $\mu^{4+} = 3\mu_B$ . Очевидно, что уменьшение спонтанного магнитного момента облученного образца происходит вследствие изменения магнитного состояния части кристалла, поврежденной быстрыми нейтронами.



**Рис. 1.** Температурные зависимости намагниченности кристалла  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ , измеренные в поле 0.41 кОе. 1 — функция  $M(T)$  исходного кристалла, 2, 3 — функция  $M(T)$  облученного кристалла после охлаждения в магнитном поле и без поля соответственно.  $T_C$ ,  $T_{CO}$ ,  $T_{SG}$  — температуры Кюри, зарядового упорядочения и замораживания спиновой стеклы соответственно.



**Рис. 2.** Положения структурных (I) и сверхструктурных (II–V) рефлексов на плоскостях обратной решетки  $a_0^*c_0^*$  (a) и  $a_0^*b_0^*$  (b) кристалла орторомбического манганита  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  при 300 К.

Выделим здесь основной тип дефектов, влияющих на магнитную структуру областей, поврежденных КАС. Ранее нами в работе [3] было показано, что в поврежденных областях кристаллической решетки манганита имеет место частичное изменение распределения катионов по подрешеткам. Конкретно в манганите  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  около 0.08 ионов стронция перемещается из подрешетки лантана в октаэдрические позиции, „законные“ для ионов марганца, а в освободившиеся позиции подрешетки лантана переходит эквивалентная доля ионов марганца. Такие дефекты принято называть антиузельными.

Логично считать, что относительно большая доля антиузельных дефектов ( $\delta = 8\%$ ) обуславливает разрывы в цепочках  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$  и соответственно ослабляет величину двойного обмена (ДО), который формирует ферромагнитный порядок в исходном соединении. В связи с этим магнитное состояние поврежденной части кристалла будет уже определяться конкуренцией ДО и антиферромагнитного косвенного обмена между ионами марганца, в результате которой

может сформироваться либо скошенная структура, либо спиновое стекло. В пользу модели спинового стекла свидетельствуют результаты работы [7]. В этой работе показано, что спин-стеклоное состояние реализуется в манганите  $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ , в котором весь объем образца поврежден КАС после воздействия большой дозы быстрых нейтронов. Уменьшение температуры Кюри в не поврежденной каскадами части кристалла  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  связано с сильно развитой поверхностью этой кристаллической подсистемы, а расположенные на поверхности ионы  $\text{Mn}^{3+}$  имеют меньшее число соседей  $\text{Mn}^{4+}$ , чем в объеме кристалла. Отметим также, что на кривой  $M(T)$  облученного кристалла, полученной в поле  $H = 0.41$  кОе, отсутствует куполообразный максимум, свидетельствующий о существовании зарядового упорядочения. Это означает, что зарядовое упорядочение либо вообще отсутствует в радиационномодифицированном манганите, либо возникает еще в парамагнитном состоянии. Итак, из магнитных измерений следует, что спин-система облученного манганита является пространственно неоднородной, что и следовало ожидать в случае кластерного характера повреждения кристалла под воздействием быстрых нейтронов.

Измерения картин нейтронного рассеяния кристалла  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  проводились главным образом при  $T = 300$  К, поскольку вблизи этой температуры интересующее нас соединение находится в парамагнитном состоянии как до, так и после воздействия быстрых нейтронов. Это обстоятельство существенно упрощает трактовку результатов эксперимента, поскольку в парамагнитной области дифракционные картины кристалла не содержат магнитных максимумов.

На рис. 2, a, b схематически представлены картины нейтронной дифракции для исходного кристалла  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ , измеренные при 300 К на плоскостях  $a_0^*c_0^*$  (a) и  $a_0^*b_0^*$  (b)  $O'$ -орторомбической обратной решетки ( $a_0^* = 2\pi/a_0$ ,  $c_0^* = 2\pi/c_0$ ,  $b_0^* = 2\pi/b_0$ ) с параметрами

$$a_0 = 5.55 \text{ \AA} > c_0 = 5.53 \text{ \AA} > b_0/\sqrt{2} = 5.49 \text{ \AA}. \quad (2)$$

Индексы узлов обратной решетки указаны на рисунке в установке  $Pnma$ . Основные брэгговские рефлексы орторомбического кристалла показаны на рис. 2 (точки I). Остальными индексами (точки II–V) отмечены сверхструктурные максимумы. Выделим сначала сверхструктурные максимумы двух серий с рефлексами-родоначальниками

$$\mathbf{q}_1 = (010)_0, \quad \mathbf{q}_2 = (100)_0, \quad \mathbf{q}_3 = (001)_0 \quad (3)$$

и

$$\mathbf{q}_4 = (110)_0. \quad (4)$$

Рефлексы двух серий с волновыми векторами  $\mathbf{q}_1$  и  $\mathbf{q}_2$ ,  $\mathbf{q}_3$  изображены на рис. 2 (рефлексы II и III соответственно). Рефлексы серии (4) указаны на рис. 2, b (точки IV). Из соотношений (3) и (4) видно, что индексы рефлексов-родоначальников являются целочисленными; следовательно, они и определяют масштаб орторомбической

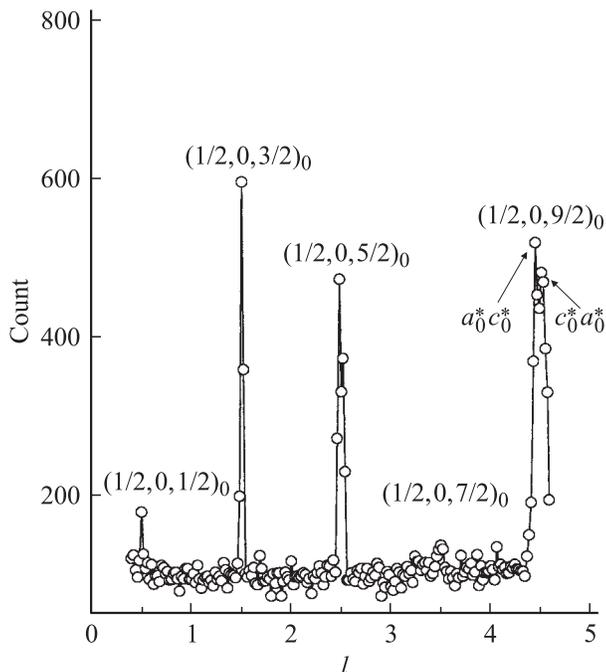


Рис. 3. Картина рассеяния кристалла  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ , измеренная при 300 К вдоль направления  $[1/2, 0, l]$ .

решетки. Хорошо известно [8], что величины интенсивностей рефлексов (3) определяют смещения ионов относительно их положений в решетке перовскитного куба вследствие кооперативного эффекта Яна–Теллера, а интенсивности рефлексов серии (4) обусловлены регулярными поворотами кислородных октаэдров, которые обеспечивают плотную упаковку ионов в кристалле манганита.

Рассмотрим далее сверхструктуру, относительно происхождения которой в кристалле манганита  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  нет однозначной точки зрения. Эти рефлексы указаны на рис. 2, а (точки V). Волновой вектор этой структуры отвечает величине

$$\mathbf{q}_5 = (1/2, 0, 1/2)_0, \quad (5)$$

которая свидетельствует о существовании в решетке манганита сверхструктуры с периодами, удвоенными вдоль направлений  $a_0$  и  $c_0$ . Приведем здесь две основные точки зрения относительно происхождения на дифракционной картине рефлексов серии (5).

В работе [9] высказывается мнение, что рефлексы  $\mathbf{q}_5$  — это фактически не что иное, как сверхструктура  $\mathbf{q}_1$  (модули векторов  $\mathbf{q}_5$  и  $\mathbf{q}_1$  очень близки), которая наблюдается на плоскости обратной решетки  $a_0^*c_0^*$  вследствие сильно развитой доменной структуры кристалла.

С нашей точки зрения [6], сверхструктура (5) является прямым следствием очень развитого ближнего порядка зарядового упорядочения по типу „1/8“, сохранившегося в манганите при  $T > T_{CO} = 200$  К. Вдоль направления  $b_0^*$  период зарядового упорядочения совпадает с

периодом ян-теллеровских искажений  $\mathbf{q}_1$  в соотношениях (3). Прежде чем мы приведем некоторые наиболее характерные результаты эксперимента, напомним, каким образом зарядовое упорядочение (т.е. упорядоченное расположение ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в октаэдрических позициях) проявляется на картине рассеяния нейтронов.

Ферромагнитная составляющая интенсивности сверхструктурного рефлекса данного класса существует при  $T < T_C$  и обусловлена тем, что магнитные моменты ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  различаются на  $1\mu_B$ . В работе [6] было показано, что сверхструктурные рефлексы ферромагнитной природы наблюдаются на картине рассеяния кристалла  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  в положениях обратной решетки  $(010)_0$  и  $(030)_0$ , в которых запрещены ядерные сверхструктурные максимумы в рамках пространственной группы  $Pnma$ .

Ядерная составляющая интенсивности сверхструктурного рефлекса возникает из-за того, что ион  $\text{Mn}^{4+}$  не искажает окружающий его кислородный октаэдр (поскольку не имеет орбитального момента), а ион  $\text{Mn}^{3+}$  сильно искажает ячейку, в которой он находится, за счет взаимодействия ионной  $d(z^2)$ -орбитали с решеткой. Другими словами, относительно более сильная по интенсивности ядерная составляющая сверхструктуры зарядового упорядочения будет контрастной в кристалле только в том случае, когда в манганите сохраняется кооперативный эффект Яна–Теллера.

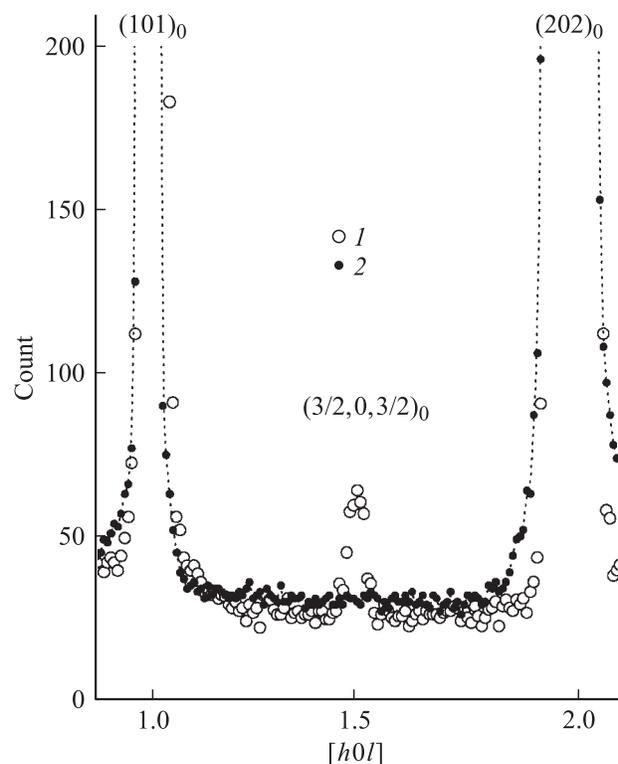
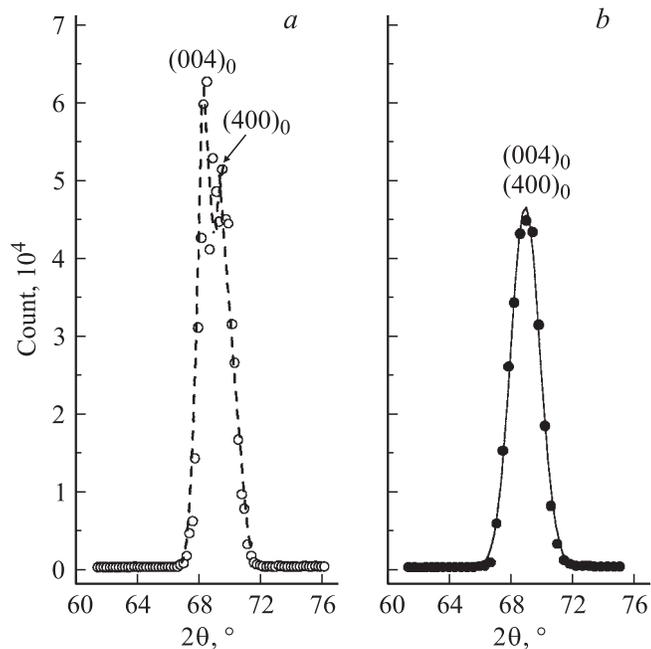


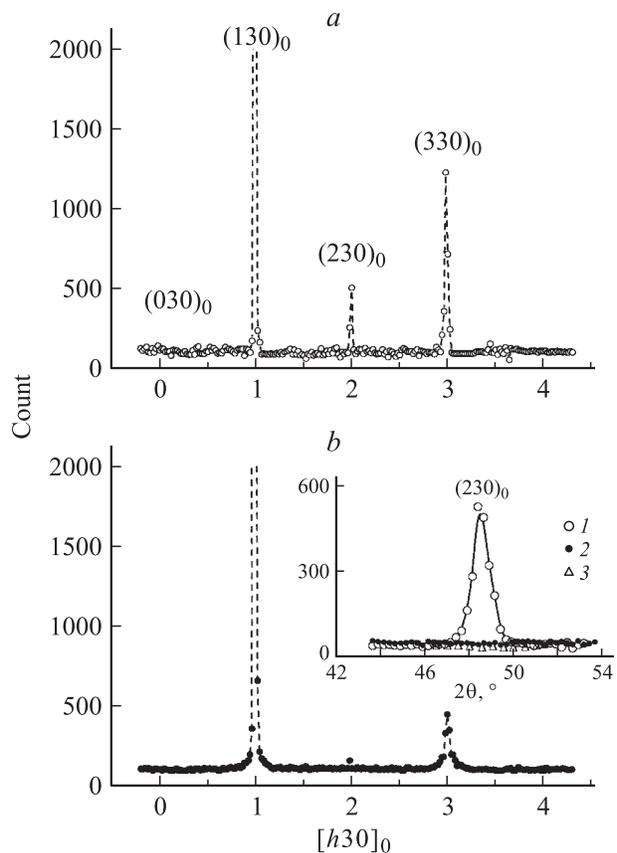
Рис. 4. Картины рассеяния тепловых нейтронов кристалла  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ , измеренные при 300 К вдоль направления  $[101]_0$ . 1 — до облучения, 2 — после облучения ( $F = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ ,  $T_{\text{ит}} = 340$  К).



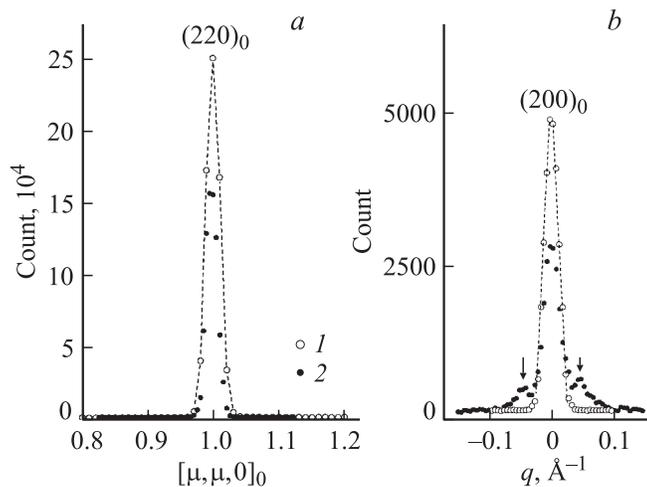
**Рис. 5.** Профили структурного брэгговского рефлекса  $\{400\}$  при 300 К. *a* — до облучения кристалла, *b* — после облучения.

Обратимся теперь к наиболее характерным картинам дифракции исходного кристалла  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ , полученным при 300 К в настоящей работе. Эти дифрактограммы представлены на рис. 3 и 4. Сканирование картины рассеяния на рис. 3 осуществлялось вдоль направления, указанного на рис. 2, *a* линией 1. В этом случае, как видно из рис. 3, на нейтронограмме присутствуют только рефлексы, относящиеся к серии (5). Интерес представляет факт расщепления на два рефлекса максимумов  $(1/2, 0, 5/2)$  и  $(1/2, 0, 9/2)$  с относительно большими значениями дифракционного индекса  $l$ . Простой расчет свидетельствует о том, что наблюдаемое расщепление обусловлено  $90^\circ$  доменной структурой кристалла в плоскости  $a_0^*c_0^*$ , которая хорошо видна на рис. 5, *a*. При этом, например, более близкий к началу дифракционной картины максимум  $(1/2, 0, 9/2)$  относится к структурному домену  $a_0^*c_0^*$ , а второй (более удаленный) — к домену  $c_0^*a_0^*$ . На рис. 4 картина рассеяния регистрировалась вдоль симметричного направления  $[101]_0$ . Эта картина представляется интересной, так как направление  $[101]_0$  может совпадать в доменном кристалле с направлением  $[010]_0$ , поскольку они определяют плоскости сопряжения структурных доменов в кристалле. В этом случае с точки зрения только доменной модели происхождения сверхструктуры (5) ядерные максимумы, кратные волновому вектору  $\mathbf{q}_1$ , должны отсутствовать на дифракционной картине, поскольку они являются запрещенными вдоль  $[010]_0$  в рамках пространственной группы  $Pnma$ . Однако, как видно из рис. 4, картина рассеяния содержит наряду со структурными брэгговскими рефлексами сверхструктурный максимум  $(3/2, 0, 3/2)$ .

Таким образом, структурное состояние исходного орторомбического манганита  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  определяется при комнатной температуре тремя ядерными сверхструктурами (3)–(5). Представляется интересным вопрос о влиянии на структурное состояние манганита антиузельных дефектов, плотность которых в пространстве кристалла существенно неоднородна. Прежде всего отметим факт полного исчезновения в радиационно-модифицированном манганите сверхструктур (3) и (5). Это, например, следует из результатов эксперимента, приведенных на рис. 4 и 6. На рис. 6, *a, b* представлены картины рассеяния кристалла манганита до и после облучения, измеренные вдоль направления, указанного на рис. 2, *b* линией 2, которое включает в себя только сверхструктурные максимумы. Если сопоставить картины рассеяния на рис. 6, *a* и *b*, то можно заметить, что рефлексы  $(130)_0$  и  $(330)_0$ , обусловленные регулярными поворотами кислородных октаэдров (тилтинговыми модами) [8], уменьшаются по величине, но сохраняются на картине рассеяния облученного кристалла, а интенсивность сверхструктурного максимума  $(230)_0$ , определяющего период ян-теллеровских искажений и



**Рис. 6.** Картины нейтронной дифракции кристалла  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ , измеренные при 300 К вдоль направления  $[h, 3, 0]_0$ .  $F = 0$  (*a*) и  $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  (*b*). На вставке — более подробная картина рассеяния, измеренная в режиме  $\theta/2\theta$  ( $2\theta$  — угол рассеяния), в окрестности рефлекса  $(230)_0$ : 1 — до облучения кристалла, 2, 3 — после облучения при 300 и 78 К соответственно.



**Рис. 7.** Профили брэгговских рефлексов  $(220)_0$  (a) и  $(200)_0$  (b) при 300 К. 1 — до облучения кристалла, 2 — после облучения.

одновременно зарядовых корреляций вдоль направления  $[010]_0$ , обращается в нуль. На вставке к рис. 6, b более детально представлен участок дифракционных картин в угловом диапазоне окрестности сверхструктурного максимума  $(230)_0$  при 300 К до и после облучения исследуемого кристалла при 300 и 78 К. Из результатов эксперимента при 78 К следует, что понижение температуры не приводит к изменению структурного состояния облученного кристалла. Далее сформулируем нашу позицию по данному вопросу, а пока отметим, что логичным следствием подавления кооперативных ян-теллеровских искажений в кристалле манганита является его структурный переход из орторомбической фазы  $O'$  в псевдокубическую фазу  $O^*$ , для которой характерно соотношение между параметрами решетки

$$b_0/\sqrt{2} \cong c_0 \cong a_0 \cong 5.52 \text{ \AA}. \quad (6)$$

В качестве примера на рис. 5, b и 7, a приведены профили структурных брэгговских рефлексов  $\{400\}$  и  $(220)_0$ , которые свидетельствуют об отсутствии в кристалле радиационно-модифицированного манганита орторомбических или ромбоэдрических искажений. Другими словами, в формировании  $O^*$ -фазы участвуют лишь тилтинговые моды (рис. 5, b), а доля ян-теллеровских искажений чрезвычайно мала.

Для того чтобы наша позиция относительно влияния антиузельных дефектов на структурное состояние манганита выглядела логичной, напомним, что существует тесная взаимосвязь между доменной структурой и величиной кооперативного эффекта Яна–Теллера в кристалле манганита. В самом деле, доменная структура в кристалле манганита возникает по мере охлаждения образца от высокой температуры в момент перехода из кубической (ромбоэдрической) в орторомбическую фазу. Образование доменной структуры сопровождается, очевидно, ростом упругой энергии кристалла, которая

является сдерживающим фактором формирования изотропного структурного состояния. Обычно доменный характер структуры кристаллов проявляется в манганитах с ослабленным, например допированием, кооперативным эффектом Яна–Теллера. В серии манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  доменный характер структуры кристалла надежно установлен при уровнях допирования  $x \sim 0.15$ .

В радиационно-модифицированном кристалле  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  подавление кооперативного эффекта Яна–Теллера, а следовательно, и доменной структуры кристалла произошло без изменения химического состава соединения. Это означает, что наблюдаемые явления могут быть следствием только дефектной структуры манганита. Напомним, что средняя концентрация антиузельных дефектов в облученном манганите составляет  $0.08c100\% \cong 3\%$ . Логично заключить, что антиузельные дефекты являются источником деформации кристаллической решетки, поскольку ионный радиус катиона стронция почти вдвое превышает радиус катиона марганца. Масштаб деформации можно оценить по эффектам диффузного рассеяния в окрестности брэгговских отражений, интенсивности которых не зависят от степени порядка заполнения катионами кристаллографических позиций. Обратимся к экспериментальной ситуации в окрестности структурных рефлексов  $(202)_0$  и  $(200)_0$ , соответствующей кривым 2 на рис. 4 и 7, b. Съемка этих дифрактограмм осуществлялась вдоль основных направлений перовскитного куба. На рис. 4 и 7, b измерения выполнялись соответственно в геометрии продольного и поперечного сканирования по отношению к вектору узла обратной решетки. На обоих рисунках наблюдаются эффекты диффузного рассеяния нейтронов, сосредоточенные в окрестности узлов обратной решетки, которые могут быть обусловлены только продольно-поперечными деформациями кислородных октаэдров в кристалле. Наиболее информативной является картина рассеяния на рис. 7, b, поскольку она измерена с хорошим разрешением по волновому вектору. Как видно из этого рисунка, слева и справа от структурного рефлекса  $(200)_0$  наблюдаются два максимума, которые однозначно свидетельствуют о существовании во всем объеме облученного кристалла centrosymmetric длинноволновых деформаций. Период этих макроскопических искажений можно оценить по формуле  $L = 2\pi/\Delta q \cong 125 \text{ \AA}$ , в которой  $\Delta q \cong 0.5$  — величина отклонения диффузного максимума от положения основного брэгговского рефлекса. Логично предположить, что длинноволновые и хорошо коррелированные деформации спонтанно возникают в кристалле, чтобы частично компенсировать возрастание упругой энергии кристалла, обусловленной неоднородно расположенными в решетке антиузельными дефектами. Именно эти деформации являются причиной подавления кооперативного эффекта Яна–Теллера, структурных доменов и формируют в конечном счете структурное состояние  $O^*$  в исследованном соединении.

В заключение отметим основной, на наш взгляд, результат настоящей работы. Он состоит в том, что

антиузельные дефекты могут индуцировать квазиодно-родные деформации в кристаллах манганитов, которые изменяют структурное состояние, а следовательно, и физические свойства соединений данного класса.

## Список литературы

- [1] С.Ф. Дубинин, В.Д. Пархоменко. ФММ **90**, 2, 83 (2000).
- [2] V.D. Parkhomenko, S.F. Dubinin. Phys. Stat. Sol. (a) **38**, 57 (1976).
- [3] С.Ф. Дубинин, В.Е. Архипов, В.Д. Пархоменко, С.Г. Теплоухов, Ю.Г. Чукалкин, Я.М. Муковский. ФММ **94**, 6, 44 (2002).
- [4] Ю.Г. Чукалкин, В.Р. Штирц, Б.Н. Гошицкий. ФТТ **30**, 11, 3201 (1988).
- [5] Yu.G. Chukalkin, V.R. Shtirts, B.N. Goshchitskii. Phys. Stat. Sol. (a) **125**, 301 (1991).
- [6] С.Ф. Дубинин, В.Е. Архипов, С.Г. Теплоухов, Я.М. Муковский. ФТТ **45**, 1, 113 (2003).
- [7] Ю.Г. Чукалкин, А.Е. Теплых, В.И. Воронин, А.Е. Карькин, И.Ф. Бергер, Б.Н. Гошицкий. ФММ **99**, 4, 45 (2005).
- [8] В.Е. Найш. ФММ **85**, 6, 5 (1998).
- [9] L. Vasiliiu-Doloc, J.W. Lynn, A.H. Moudden, A.M. Leon-Guevara, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **58**, 22, 14913 (1998).