

УДК 548.4

КВАЗИДВОЙНИКИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Ю. А. Осипьян, Н. С. Афоникова, В. А. Бородин,
Л. И. Чернышова, В. Ш. Шехтман, И. М. Шмытько

Рентгенографическими исследованиями в $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ обнаружены «квазидвойники» — структурные образования, аналогичные обычным двойникам, у которых по телу двойника происходит непрерывное изменение периода решетки и ориентации кристаллических плоскостей. Установлено, что изменение периодов решетки внутри квазидвойника обусловлено изменением степени упорядочения кислорода в базисной $a-b$ плоскости, а не изменением его концентрации.

Мы ранее сообщали, что двойниковые границы в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ не являются моноатомными плоскостями, а представляют собой переходные зоны, вдоль которых кристаллографические параметры одной двойниковой ориентации непрерывным образом переходят в двойниковые параметры другой ориентации [1, 2]. Вопрос о внутренней структуре таких границ при этом оставался открытым.

Ниже мы приводим результаты рентгенографических исследований $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, которые позволяют сделать определенные заключения о строении переходных границ между двойниками, а также указывают на то, что в кристаллах группы $1-2-3-\text{O}_{7-\delta}$ в ходе превращения из тетрагональной в орторомбическую фазу образуется не описанная ранее регулярная субструктура, которая может быть названа «квазидвойниковой».

Исследовались монокристаллы $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, выращенные по следующей технологии: исходный состав смеси $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{BaCO}_3 \cdot 15\text{CuO}$. На первой стадии производился синтез керамики, который включал перемешивание в мельнице исходных окислов, нагрев в течение 1 ч в воздухе до $T=920^\circ\text{C}$, выдержку при этой температуре в течение 24 ч и затем медленное остывание в печи. Вторая стадия — синтез монокристаллов — производилась в следующей последовательности: нагрев полученной керамики от 20 до 950°C со скоростью $320^\circ/\text{ч}$, от 950 до 1050°C со скоростью $9^\circ/\text{ч}$; выдержка при 1050°C 6 ч; остывание от 1050 до 1000°C со скоростью $4^\circ/\text{ч}$, от 1000 до 950°C со скоростью $9^\circ/\text{ч}$, от 950 до 700°C со скоростью $20^\circ/\text{ч}$ и далее в режиме печи.

Полученные кристаллы представляли собой друзы кристаллитов. Максимальные размеры кристаллитов достигали $4 \times 4 \times 2$ мм. Для рентгеновских исследований выбирались образцы в виде тонких плоскопараллельных пластинок размером $2 \times 2 \times 0.05$ мм с естественными гранями, параллельными базисной плоскости (001). Оптические исследования таких образцов в поляризованном свете не выявили развитой двойниковой структуры, но указали на присутствие в кристаллах орторомбической фазы. Температурные измерения магнитной восприимчивости обнаружили, что интервал сверхпроводящего перехода в этих кристаллах достаточно широк $80-40$ К.

В методической основе рентгеновских исследований лежало использование для одной и той же установки кристалла прецизионной рентгендифрактометрии и топографии углового сканирования. Для этой цели

протяженный источник излучения в дифрактометре типа ДРОН заменялся на точечный размером ~ 5 мкм и для получения топограмм перед детекторной съемки для получения топограмм использовалась рентгеновская пластинка. В геометрии обратной $\theta-2\theta$ [3, 4]. В геометрии на прохождение (θ -сканирование) фотопластинка оставалась неподвижной [2]. Размеры области кристалла, от которой осуществлялась дифракция, ограничивались с помощью коллимирующих щелей, помещаемых на пути падающего пучка, и обычно составляли 50×50 мкм.

Типичные дифрактограммы от базисных плоскостей $\{200\}$, $\{110\}$ и $\{006\}$ одного из исследованных кристаллов показаны на рис. 1, а-г.

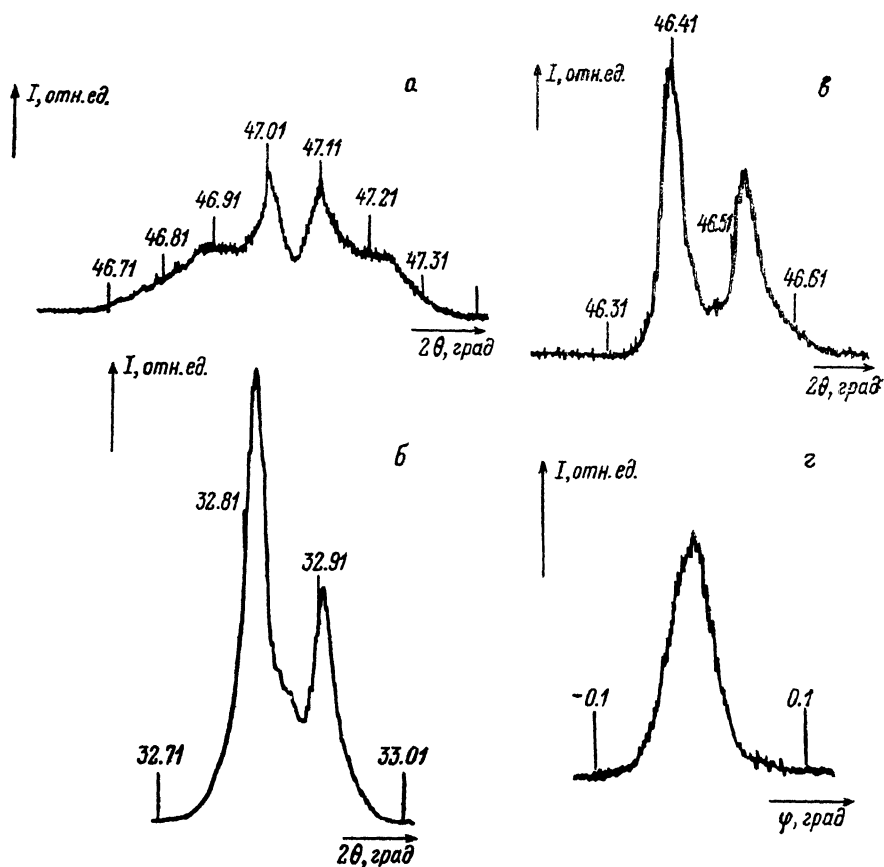


Рис. 1. Примеры дифрактограмм кристалла $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

а — отражение $\{200\}$, б — $\{110\}$, в — $\{006\}$, г — $\{200\}$. θ — 2θ -сканирование (а-в), ϕ -сканирование (г), $2\theta=47.01$.

Такой вид дифрактограмм свидетельствует о высоком совершенстве кристаллической решетки в направлениях $\langle 110 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ в значительных нарушениях в субструктуре в направлениях $\langle 100 \rangle$. Эти нарушения заключаются в разбиении кристалла на области с разными значениями межплоскостных расстояний $d\{200\}$. При этом среднее значение параметров $d\{200\}$ совпадает с параметром тетрагональной решетки, вычисленным из экспериментального значения $d\{110\}$. Разность между крайними значениями $d\{200\}/_{\max} - d\{200\}/_{\min}$ набора $d\{200\}$ составляет величину ~ 0.056 , что находится в хорошем согласии с разностью $b-a$ орторомбической фазы системы $1-2-3-\text{O}_{7-\delta}$ [1, 2].

Представленные результаты позволяют предположить, что кристаллы $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ состоят из фрагментов, имеющих разные значения параметра орторомбичности $(a-b)/(a+b)$, находящиеся в пределах $0-0.015$. Необычным при этом является тот факт, что каждому значению пара-

метра орторомбичности соответствует узкая ($\sim 0.03^\circ$) кривая качания, отражающая разориентацию элементов субструктуры, внутри дифракционной области (рис. 1, *з*). Такой вид кривой качания присущ кристаллам с высокой степенью ориентационного порядка. То, что кривая качания сохраняет свой вид для разных значений параметра орторомбичности, указывает на существование в кристалле регулярной субструктуры.

Наличие регулярной субструктуры в $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ подтверждают топографические исследования. На рис. 2 показаны примеры топограмм углового сканирования локальных областей кристалла размером $\sim 50 \times 50$ мкм при отражении от плоскостей типа $\{200\}$ и $\{110\}$. На топограммах рис. 2, *а*—*в* ось абсцисс соответствует изменению межплоскостных расстояний; ось ординат — углу наклона отражающих плоскостей вокруг

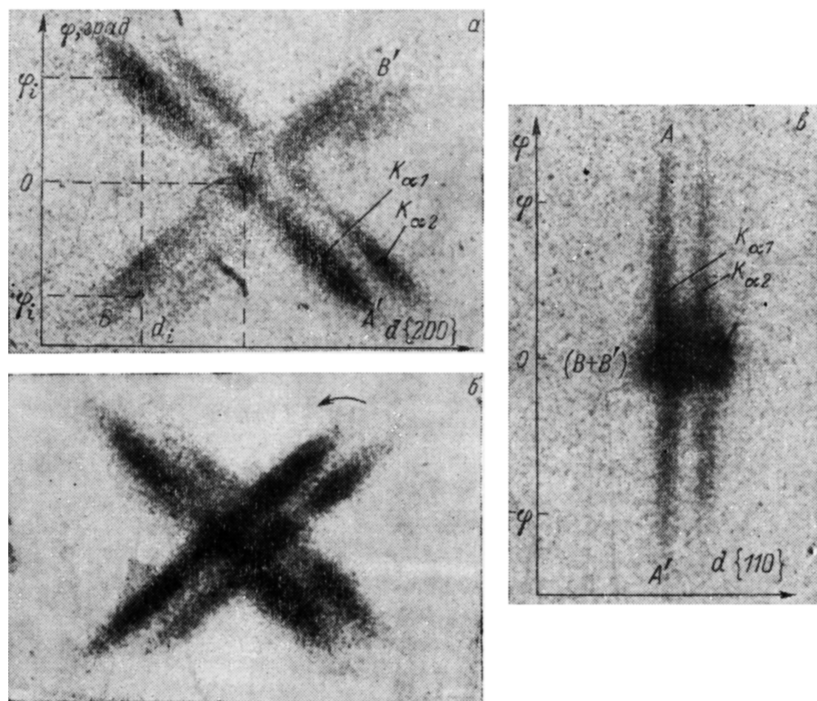


Рис. 2. Примеры топограмм углового сканирования кристалла $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Отражение $\{200\}$ (*а*, *б*), $\{110\}$ (*в*), геометрия Лауэ.

нормали к граням пластины, совпадающей с $[001]$. Топограммы на рис. 2, *а*, *б* получены при отражении от плоскостей $\{200\}$ в разных участках кристалла. Двойной характер изображения отображает спектр излучения рентгеновской трубки $K_{\alpha 1}K_{\alpha 2}$. Интерпретация полученных снимков следующая: Линии AA' и BB' отображают непрерывное изменение межплоскостных расстояний $d_{\{200\}}$ из $a_{\text{opt}/\text{min}}$ в $b_{\text{opt}/\text{max}}$ и содержат в качестве выделенного состояния состояние тетрагональной фазы, отображенное на снимках точкой пересечения T линий AA' и BB' . Линии AA' или BB' соответствуют фрагментам кристалла, внутри которых наклоны отражающих плоскостей с заданным значением межплоскостных расстояний $d_{\{200\}}$ противоположны. Такие фрагменты мы будем называть квазидвойниками.

Термин «квазидвойник» представляется нам уместным, поскольку для таких образований можно выделить и плоскость, и направления двойникования. Плоскостями двойникования являются плоскости $\{110\}$, направлениями двойникования — направления $\langle 110 \rangle$. Двойниковый характер этих образований подтверждается тем, что каждую орторомбическую ячейку внутри квазидвойника можно представить в виде деформирован-

ной в направлении $[110]$ для линии AA' и $[1\bar{1}0]$ для линии BB' исходной тетрагональной. При таком предположении угол наклона φ плоскостей $\{100\}$ любой орторомбической ячейки будет определяться только значением параметра орторомбичности a/b ($\varphi = 1 - a/b$) и будет совпадать с половинным углом двойникования для двойниковых кристаллов с орторомбической ячейкой. Измеренные углы φ_i на топограммах рис. 2 находятся в хорошем согласии с расчетными значениями, полученными для параметров a_i вдоль линий AA' и BB' .

Для квазидвойников, как и для обычных двойников, плоскости двойникования $\{110\}$ не испытывают структурных искажений. На рис. 2, в показана топограмма кристалла с квазидвойниками, имеющими взаимно перпендикулярные плоскости двойникования, при отражении от плоскостей $\{110\}$. Центральное интенсивное пятно ($B+B'$) соответствует отражению от двойниковых плоскостей $\{110\}$. Видно, что никаких разориентаций эти плоскости не испытывают. Участки BA и $B'A'$ соответствуют отражению от плоскостей $\{1\bar{1}0\}$, не являющихся плоскостями двойникования. Для этих участков плоскости двойникования перпендикулярны оси вращения гониометра. Вытянутый характер изображения BA и $B'A'$ отображает изгиб недвойниковых плоскостей вокруг нормали к кристаллу. Максимальный угол изгиба плоскостей $\{1\bar{1}0\}$ равен удвоенному углу изгиба плоскостей $\{100\}$ в соответствии с условиями двойникования. На топограмме видно, что параметры d $\{110\}$ постоянны независимо

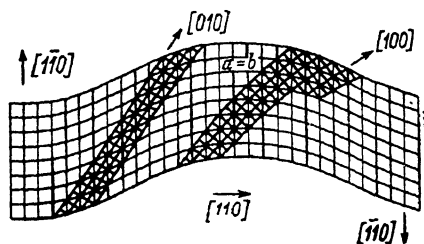


Рис. 3. Схема структуры «квазидвойника».

от того, являются ли плоскости $\{110\}$ двойниковыми или нет. Последнее обстоятельство подтверждает выдвинутое выше предположение об образовании орторомбических ячеек внутри квазидвойника за счет сдвига исходных тетрагональных ячеек в направлениях типа $\langle 110 \rangle$.

Таким образом, квазидвойники аналогичны обычным двойникам, у которых по телу двойника происходит непрерывное изменение периодов решетки и ориентации отражающих плоскостей, симметричных относительно прослойки тетрагональной фазы.

Схема квазидвойника, находящаяся в соответствии с представленными дифракционными экспериментами, показана на рис. 3. На схеме выделено «выклинивание» тетрагональной прослойки от других ориентационных состояний в соответствии с изображением на топограммах рис. 2, а, где изображение тетрагональной фазы, представленное точкой пересечения линий AA' и BB' , отделено от других ориентационных состояний более слабыми по интенсивности участками линий AA' и BB' . Природа такого выклинивания тетрагональной фазы пока не ясна.

Рентгеновские исследования позволяют также ответить на вопрос о структурной природе изменения параметра орторомбичности внутри квазидвойника. Изменение параметра орторомбичности можно связать с двумя структурными состояниями: с изменением концентрации кислорода (дефицит кислорода) по кристаллу и с изменением степени упорядочения кислорода в направлениях $\{100\}$ при сохранении его концентрации. Данные [5, 6] показывают, что для системы $YBa_2Cu_3O_x$ параметр решетки c меняется от 11.85 для $x=6$ до 11.65 для $x=7$. Наши измерения показали (и это отображено на дифрактограмме рис. 1), что параметр c остается неизменным по всей поверхности кристалла с точностью до $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ Å. Таким образом, можно сделать заключение, что изменение параметра орторомбичности внутри квазидвойника связано с изменением упорядочения кислорода по направлениям a и b при сохранении его концентрации. В такой интерпретации становится понятной значительная температурная

область перехода в сверхпроводящее состояние образцов с квазидвойниками. Она обусловлена зависимостью T_c от степени орторомбичности или, что то же самое, от степени упорядочения кислорода в базисной плоскости, изменяющейся в широких пределах внутри одного квазидвойника.

В заключение отметим, что описанное структурное состояние совпадает по структуре с переходными границами между двойниками в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [2]. Это обстоятельство позволяет сделать заключение, что плавное изменение кристаллографических параметров вдоль двойниковой границы также обусловлено изменением степени упорядочения кислорода в базисной плоскости. Такое состояние само по себе не может быть обеспечено только мартенситным характером фазового перехода тетрагон—орторомб и, следовательно, указывает на то, что в основе его лежит переход типа упорядочения.

Л и т е р а т у р а

- [1] Осипьян Ю. А., Афоникова Н. С., Емельченко Г. А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 5. С. 1189—1192.
- [2] Осипьян Ю. А., Афоникова Н. С., Парсамян Т. К. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 10. С. 501—504.
- [3] Афоникова Н. С., Шехтман В. Ш., Шмытько И. М. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3201—3208.
- [4] Афоникова Н. С., Боровиков В. В., Шмытько И. М. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 3. С. 813—817.
- [5] Myung-Hwan Whangbo, Ewin M., Beno M. A. et al. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 467—474.
- [6] Akira Ono, Shigeo Sueno, Michiko Kobayashi, Yoshio Ishizawa. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 12. P. L1985—L1987.

Институт физики твердого тела АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
11 августа 1988 г.