

УДК 548.73

ТОНКАЯ СТРУКТУРА ДВОЙНИКОВЫХ ГРАНИЦ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$

Ю. А. Осипьян, Н. С. Афоникова, Д. Е. Батова,
В. А. Гончаров, Г. А. Емельченко, М. В. Инденбом,
Э. В. Суворов, В. Ш. Шехтман, И. М. Шмытько

Оптическими, рентгеновскими и электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что двойниковые границы в кристаллах $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ не являются монокристаллическими плоскостями, а представляют собой переходные области, вдоль которых происходит непрерывное изменение кристаллографических параметров из одной двойниковой ориентации в другую. Показано, что углы между двойниками с когерентными плоскостями двойникового являются постоянными по кристаллу, в то время как углы между двойниковыми комплексами с перпендикулярными плоскостями двойникового изменяются в широких пределах.

Двойниковая структура в монокристаллах $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ при комнатной температуре является результатом фазового перехода из тетрагональной решетки в орторомбическую. Имея в виду влияние двойниковой структуры на электрические характеристики сверхпроводников, представляло интерес детальное изучение двойников в кристаллах нового семейства высокотемпературных сверхпроводников $1-2-3-O_{7-x}$.

Исследовались монокристаллы $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$, выращенные медленным охлаждением расплавленной смеси оксидов Gd_2O_3 , BaO и CuO . Образцы имели форму прямоугольных пластинок черного цвета с зеркальными гранями размером $1-5$ мм в поперечнике и толщиной $30-50$ мкм.

Исследование двойниковой структуры проводилось оптическими, рентгеновскими и электронно-микроскопическими методами.

На рис. 1 приведены типичные изображения двойниковых структур на базисной плоскости (001) исследованных монокристаллов, полученные в поляризованном свете [1]. Видно, что кристаллы разбиты на двойниковые комплексы, имеющие взаимно перпендикулярные плоскости двойникового (110) и ($\bar{1}\bar{1}$ 0). Размеры комплексов варьируются в интервале $10-100$ мкм. Толщины отдельных двойников меняются от нескольких микрон до размеров, меньших оптического разрешения.

Можно выделить два типа сопряжения двойниковых комплексов (рис. 1, б): прямое, когда некогерентная двойниковая граница между ними совпадает с плоскостью двойникового (А), и косое, когда комплексы соединяются под произвольным углом (Б). Наблюдается также различное поведение доменов при подходе к границе комплекса, особенно заметное в данном случае на прямом стыке: одни двойники оканчиваются клином, другие же переходят в двойник второй системы без образования заметной границы.

Углы между двойниковыми границами в соседних комплексах, когда ширины разных доменов в них близки, практически не отличаются от 90° (рис. 1, б). Если же двойниковая структура, наблюдаемая в отдельных участках кристаллов, имеет вид тонких прослоек на фоне монокристаллической области, то угол между границами отличается от 90° на $\varphi = 1.0 \pm 0.1^\circ$, соответствующий углу двойникового (рис. 1, в).

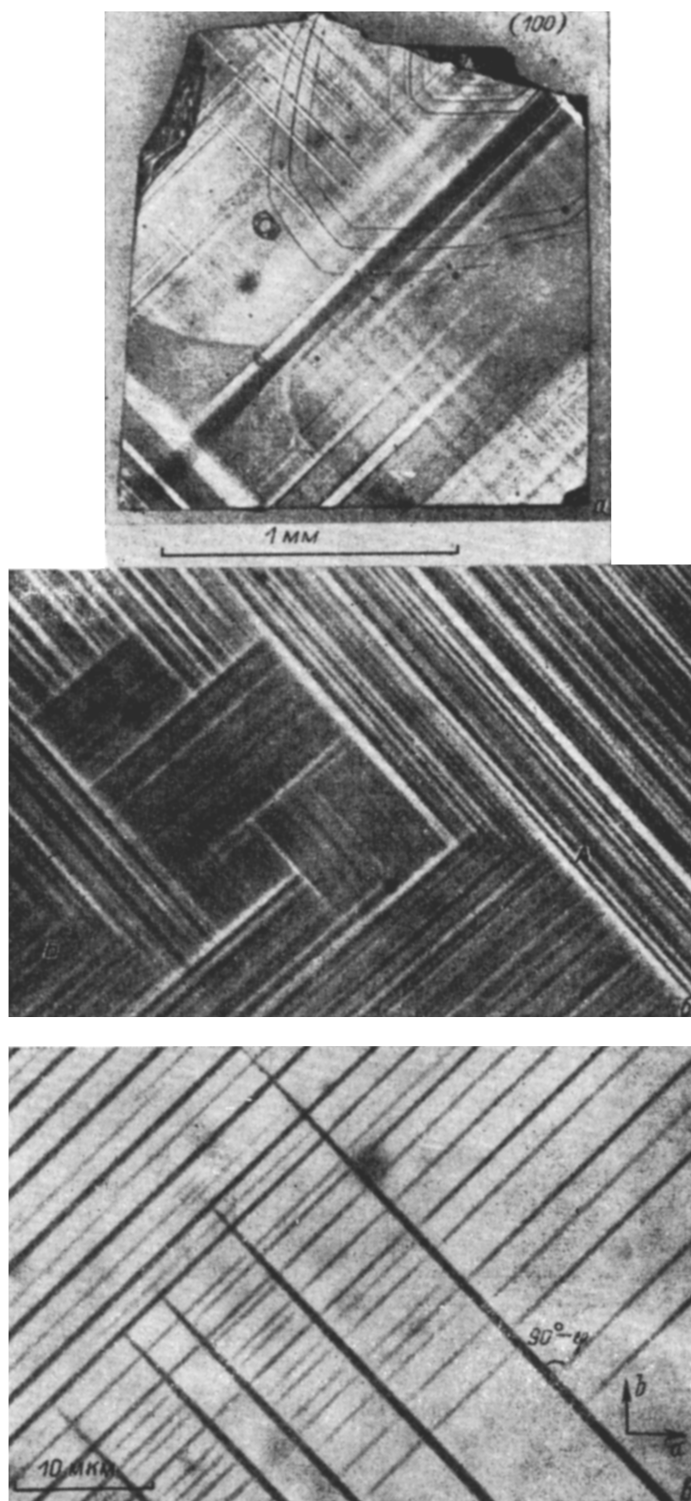


Рис. 1. Изображение двойниковых структур монокристаллов $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в поляризованном свете (поляризаторы скрещены).

a — общий вид одного из исследованных кристаллов (его рентгеновские топограммы см. на рис. 2);
b — увеличенное изображение различных стыков двойниковых комплексов (*A* — прямое сопряжение, *B* — косое); *c* — двойниковые прослойки на фоне монокристаллической области, ориентация ортогональных осей *a* и *b* в которой показана в углу фото.

Рентгеновские исследования проводились на дифрактометре типа ДРОН, у которого протяженный источник заменялся на точечный диаметром ~ 5 мкм. Такая замена позволяла осуществлять в единой установке кристалла как рентгенодифрактометрические, так и топографические исследования. Для получения топограмм перед детектором излу-

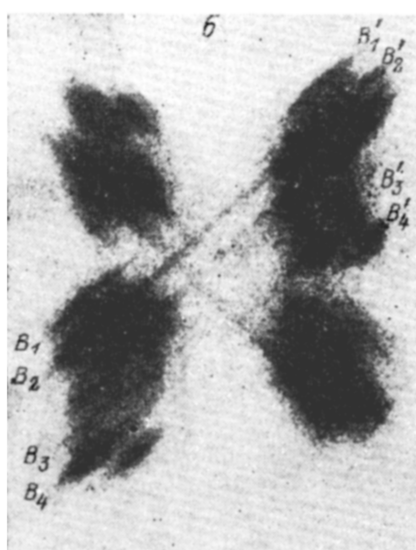
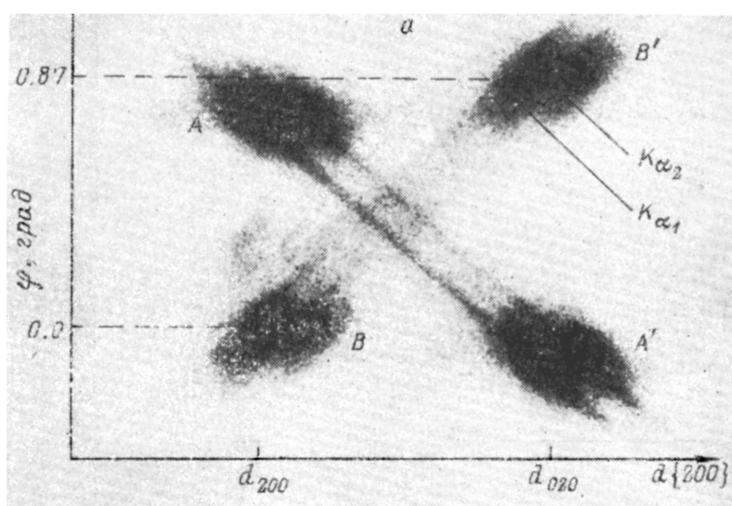


Рис. 2. Топограммы углового сканирования при отражении от плоскостей $\{200\}$.
 а — участок кристалла, состоящий из двух двойниковых комплексов; б — топограмма всего кристалла.

чения помещалась рентгеновская пленка и осуществлялось известное $\theta-2\theta$ -сканирование при съемке на отражение и θ -сканирование при съемке в геометрии Лауэ. Сочетание методик позволяло в едином эксперименте измерять параметры ромбической ячейки и двойниковые характеристики исследуемых кристаллов [2, 3]. В результате дифрактометрических измерений были установлены следующие параметры ромбической ячейки: $a=3.839 \text{ \AA}$, $b=3.898 \text{ \AA}$, $c=11.679 \text{ \AA}$. Полученные значения a и b определяют угол двойникового

никовани я непосредственно может быть также измерен из топограммы углового сканирования. Типичный вид топограммы углового сканирования двойникового кристалла, состоящего из двух двойниковых комп-

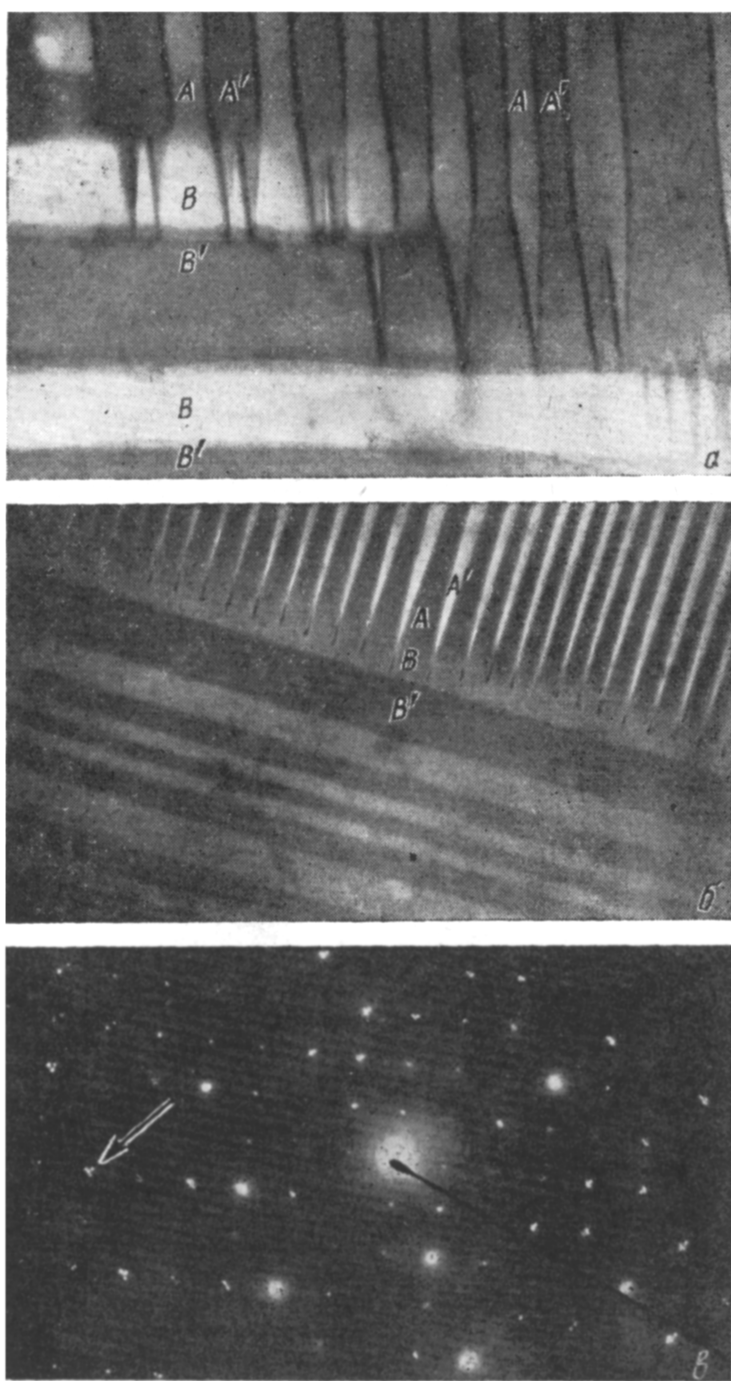


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение некогерентных границ в кристаллах.

лексов с перпендикулярными плоскостями двойникового, показан на рис. 2, а. Ось абсцисс на топограмме соответствует изменению параметров решетки, ось ординат — изменению разориентации отражающих плоскостей вокруг нормали к поверхности кристалла. Интенсивные рефлекс

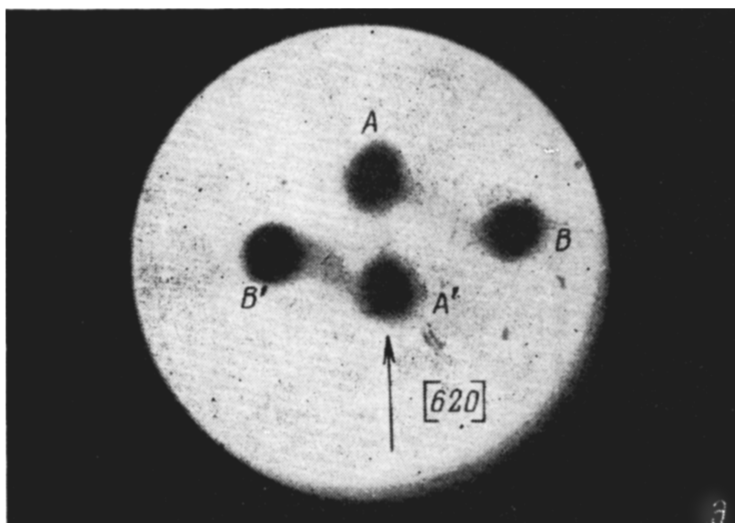
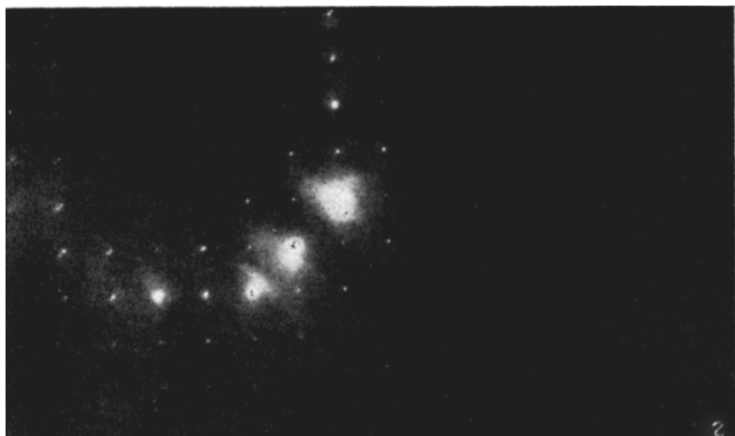


Рис. 3 (продолжение).

A и A' и B и B' соответствуют отражениям от двойниковых комплексов с плоскостями двойникового (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$ соответственно. Рефлекс A (B) соответствует отражению от плоскостей (200), рефлекс A' (B') соответствует отражению от плоскостей (020). Из этого рисунка видно, что углы разориентации между A и A' , B и B' равны между собой и составляют величину $\varphi \approx 0.90 \pm 0.05^\circ$, совпадающую с углом двойникового, вычисленным из значений параметров решетки a и b .

На рис. 2, б показана топограмма углового сканирования кристалла, состоящего из большого числа двойниковых комплексов. Видно, что каждое дифракционное пятно типа A (A') или B (B') распадается на целый набор составных пятен A_i (B_i), смещенных относительно друг друга вдоль оси разориентаций φ . Смещение пятен отображает разориентацию комплексов относительно друг друга вокруг нормали [001], что указывает на отличие угла между плоскостями двойникового в соседних комплексах от 90° . Это отличие отображается также на топограмме рис. 2, а в асимметрии расположения соответственных рефлексов A и B , A' и B' .

Аналогичные результаты были получены с помощью электронно-микроскопических исследований. На рис. 3, а, б показаны электронно-микроскопические изображения в режиме дифракционного контраста участков кристалла, состоящих из двух двойниковых комплексов. Соответствующие этим участкам электронограммы показаны на рис. 3, в, г. Рис. 3, а, в соответствуют ситуации, когда граница между двойниковыми

комплексами наклонена под большим углом к плоскостям двойникования в отличие от ситуации на рис. 3, б, г, когда она параллельна одной из двойниковых плоскостей. Отметим характерную особенность этих снимков, а именно существование четырех типов двойников: двух для плоскости двойникования (110) и двух для плоскости (110). Этим четырем ориентационным состояниям решетки на микродифракционном изображении соответствует расщепление рефлексов в общем случае на четыре компонента (на рис. 3, в четырехкомпонентное расщепление указано стрелкой). Сравнение компонент расщепления на рис. 3, в, г показывает, что в случае наклонной некогерентной границы расщепление узлов обратной решетки носит несимметричный характер в отличие от расщепления компонент для случая, когда граница между комплексами параллельна

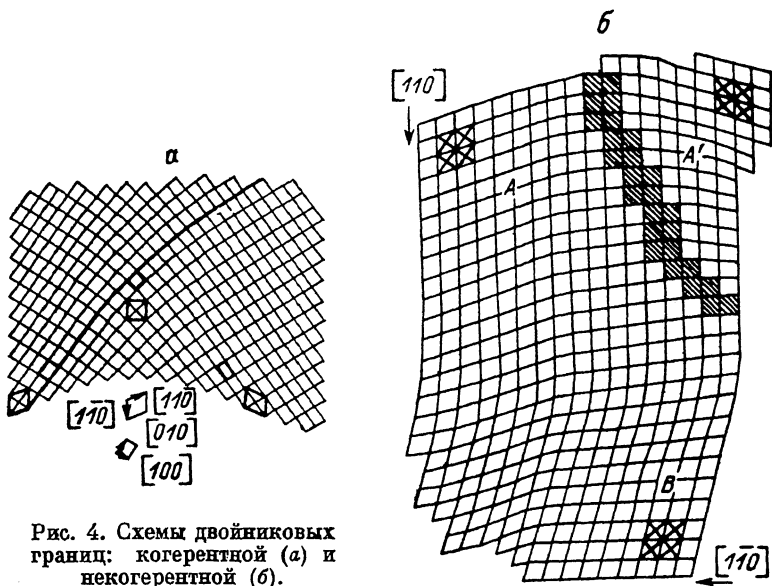


Рис. 4. Схемы двойниковых границ: когерентной (а) и некогерентной (б).

плоскости двойникования. Несимметричность расщепления отображает отличие между двойниковыми плоскостями в соседних комплексах от 90° аналогично тому, как это было показано рентгеновскими исследованиями.

Отличие угла между компонентами от 90° можно было бы связать с наличием в кристалле избыточного числа дислокаций одного знака внутри такой границы. Однако электронно-микроскопическими исследованиями последние не обнаружены. Наличие дополнительной разориентации можно также объяснить исходя из предположения, что внутри двойниковой границы происходит изменение кристаллографических параметров. Такие изменения отражены на топограммах рис. 2. На рис. 2, а видно, что рефлексы типа А (В) соединены с рефлексами А' (В') соединительными тяжами АА' (ВВ'). Эти тяжи аналогично кристаллам $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [3] отображают структуру двойниковых границ в виде переходных областей, вдоль которых параметр а (b) непрерывным образом переходит в параметр b (a) с одновременным изменением угла наклона плоскостей (200) и (020) из одной двойниковой ориентации, например А (В), в другую двойниковую ориентацию А' (В'). Схема таких переходных областей показана на рис. 4, а.

Кроме указанных выше переходных областей, характеризующих когерентные двойниковые границы, существуют переходные области при сопряжении двойниковых комплексов, имеющих перпендикулярные плоскости двойникования. На топограмме рис. 2, б такие области отображаются слабыми соединительными линиями типа АВ, А'В', ВА' и АВ'. Линии типа АВ' и ВА' характеризуют непрерывное изменение параметров решетки из а в b вдоль переходной области при фактическом сохране-

нии ориентации отражающих плоскостей. Линии типа AB и $A'B'$ характеризуют переходные области, вдоль которых меняется только ориентация отражающих плоскостей и сохраняются межплоскостные расстояния d (200) или d (020).

Двойниковые границы в виде переходных областей также отображаются на структуре дифракционных пятен на электронограммах (рис. 3, ϵ , ϵ). На рис. 3, δ показано увеличенное изображение отдельного узла (620). Видно, что двойниковые компоненты соединены между собой тяжами аналогично тому, как это наблюдается на рентгеновских топограммах рис. 2. Линия AA' соответствует переходным областям, соединяющим двойниковые компоненты внутри отдельного полидвойникового комплекса, и отображает непрерывное изменение параметров решетки и угла разориентации отражающих плоскостей из одной двойниковой ориентации в другую. Линии типа BA и $A'B'$ характеризуют переходные области, соединяющие разные полидвойниковые комплексы. Обращает на себя внимание отсутствие соединительных линий типа AB' , BA' и BB' . Такая асимметрия дифракционного изображения отдельного рефлекса отображена также на электронно-микроскопических снимках, полученных в режиме дифракционного контраста.

На рис. 3, a , b можно выделить два типа сопряжений. Сопряжения типа AB характеризуются плавным изменением контраста изображения из одной двойниковой ориентации во взаимно перпендикулярную. Сопряжение типа AB' характеризуется наличием резкого изменения контраста в области сопряжения. Интересно, что для двойника A' плавное изменение контраста наблюдается для сопряжения с двойниками типа B' и резкое изменение для сопряжения с двойниками типа B . Размеры плавных переходных областей при сопряжении типа AB и $A'B'$ сравнимы с размерами (толщинами) двойников и составляют 0.2—0.4 мкм.

Неоднородность контраста в области сопряжения типа AB' и $A'B$ можно оценить размером 100 Å.

Сопряжения типа AB и $A'B'$ дают на микродифрактограмме тяжи типа AB и $A'B'$, поскольку занимают в кристалле макроскопические объемы. Сопряжения типа AB' и BA' имеют малые размеры и фактически не проявляются на микродифракционном изображении.

Отсутствие на микродифрактограммах соединительных линий типа BB' можно объяснить с позиций асимметрии ориентации двойниковой плоскости по отношению к вектору обратной решетки.

Схема структуры переходной области, находящейся в согласии с результатами электронно-микроскопических наблюдений, показана на рис. 4, b .

В заключение перечислим основные особенности двойниковой структуры кристаллов $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, полученные в результате оптических, рентгеновских и электронно-микроскопических исследований. Они следующие.

Двойниковые границы не являются моноатомными плоскостями, а представляют собой переходные области, вдоль которых непрерывным образом кристаллографические параметры одной двойниковой ориентации переходят в параметры другой двойниковой ориентации.

Размеры переходных областей определяются ориентацией элементарных ячеек в соседних двойниках и могут достигать размеров, сравнимых с размерами двойников.

Сопряжение двойниковых комплексов сопровождается образованием некогерентных границ, совпадающих или не совпадающих с ориентацией плоскостей двойникового комплекса; угол между плоскостями двойникового комплекса в соседних комплексах может отличаться от прямого на угол, меньший угла двойникового комплекса.

Л и т е р а т у р а

- [1] Власко-Власов В. К., Инденбом М. В., Осипьян Ю. А. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 6. С. 312—315.
- [2] Осипьян Ю. А., Афоникова Н. С., Емельченко Г. А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 5. С. 189—192.
- [3] Осипьян Ю. А., Афоникова Н. С., Парсамян Т. К. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 10. С. 501—504.

Институт физики твердого тела
АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
1 сентября 1988 г.
