

- [6] Бельский А. Н., Колобанов В. Н., Михайлин В. В., Рыбаков В. В., Терехин М. А. // Опт. и спектр. 1987. Т. 62. № 3. С. 590—592.
- [7] Родный П. А., Иванов В. А. // Тез. докл. VIII Всес. конф. по сцинтилляторам. Харьков, 1981. С. 67—68.
- [8] Poole R. T., Szaiman J., Leckey R. C. G. et al. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 12. P. 5872—5877.
- [9] Olson C. G., Piacentini M., Lych D. W. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. N 10. P. 5740—5749.

Ленинградский политехнический институт  
им. М. И. Калинина  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
24 мая 1988 г.  
В окончательной редакции  
17 октября 1988 г.

УДК 537.312.82

Физика твердого тела, том 31, в. 4, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, № 4, 1989

## ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ

*Н. Л. Митрофанов, А. С. Иванов, А. В. Иродова, А. Ю. Румянцев,  
В. А. Соменков, О. К. Мельников, А. Б. Быков*

Методом дифракции нейтронов изучена доменная структура монокристаллов  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_{3-y}\text{Y}_{x+y}\text{Cu}_6\text{O}_{14-z}$ . В  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  доменная структура квазидвумерна: домены разориентированы в базисной плоскости искаженной тетрагональной решетки. Монокристаллы  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_{3-y}\text{Y}_{x+y}\text{Cu}_6\text{O}_{14-z}$  со структурой, родственной структуре сверхпроводящих соединений типа «1—2—3», и тетрагональной элементарной ячейкой с точным соотношением параметров  $c/a=3$  имеют трехмерную доменную структуру. В них обнаружены с-домены, оси с которых разориентированы по трем направлениям псевдокубической подрешетки. Сделано предположение о том, что существование с-доменов может оказывать влияние на электрические свойства оксидов.

Высокотемпературные сверхпроводники на основе оксидов  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $(\text{La}, \text{Y})_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  имеют перовскитоподобные структуры. При понижении температуры в них могут происходить структурные фазовые переходы, сопровождающиеся ромбическими искажениями решетки [1, 2]; при этом в низкотемпературной фазе образуются упругие домены [3]. В настоящей работе изучена доменная структура монокристаллов  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_{3-y}\text{Y}_{x+y}\text{Cu}_6\text{O}_{14-z}$  методом дифракции нейтронов, преимущество которого по сравнению с дифракцией рентгеновских лучей или электронов заключается в возможности изучения доменов во всем объеме кристаллов. Оксид  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_{3-y}\text{Y}_{x+y}\text{Cu}_6\text{O}_{14-z}$  представляет собой твердый раствор на основе  $(\text{La}, \text{Y})_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14-z}$  и имеет кристаллическую структуру, родственную структуре типа «1—2—3». Крупные монокристаллы (10—20 мм<sup>3</sup>) этого оксида, необходимые для нейтронных исследований, вырастить относительно легко.

Эксперименты проводили при комнатной температуре на трехосном нейтронном спектрометре АТОС [4] на реакторе ИР-8 Института атомной энергии им. И. В. Курчатова. Монокристаллы  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_{3-y}\text{Y}_{x+y}\text{Cu}_6\text{O}_{14-z}$  выращены в Институте кристаллографии АН СССР путем спонтанной кристаллизации при медленном охлаждении растворов—расплавов (нестехиометрических расплавов) на основе  $\text{La}_2\text{O}_3$ — $\text{CuO}$  и  $\text{La}_2\text{O}_3(\text{Y}_2\text{O}_3)$ — $\text{BaO}$ — $\text{CuO}$ . В качестве кристаллизаторов использовали платиновые тигли емкостью до 200 см<sup>3</sup>, скорость охлаждения в интервале температур 1100—800 °С составляла 10—30 град/ч.

Монокристаллы  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  в виде прямоугольных пластинок с характерными размерами  $10 \times 10 \times 1$  мм имеют ромбическую решетку с периодами  $a=5.406 \text{ \AA}$ ,  $b=5.359 \text{ \AA}$ ,  $c=13.16 \text{ \AA}$ ; ось  $c$  направлена перпендикулярно плоскости пластинок. Их кристаллическая структура представляет собой [5] ромбически искаженную структуру типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  с удвоенной по объему ячейкой:  $a=a_r \sqrt{2(1+\sin\alpha)}$ ,  $b=a_r \sqrt{2(1-\sin\alpha)}$ ,  $c=c_r$ , где  $a_r$ ,  $c_r$  — параметры псевдотетрагональной ячейки типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ,  $\alpha=0.5^\circ$  — величина ромбического искажения решетки. На рис. 1 показано полученное на основе экспериментальных данных сечение обратной решетки этих кристаллов в плоскости  $(hk0)$ . Вместо одиночных отражений типа  $[220]$  и  $[400]$  обнаружены группы из трех или четырех близко расположенных рефлексов; для отражений типа  $[00l]$  такой эффект не наблюдается.

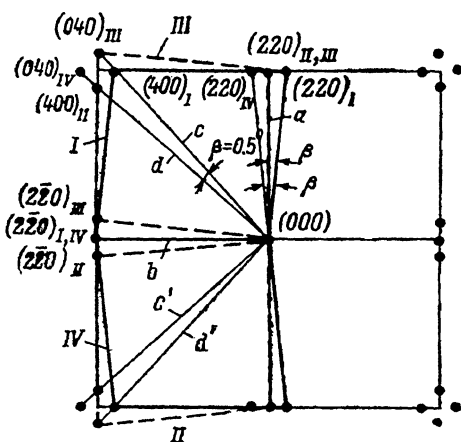


Рис. 1. Сечение обратной решетки монокристаллов  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  в плоскости  $(hk0)$ .

Тонкая линия — неискаженная тетрагональная решетка, жирные линии (сплошные и штриховые) — обратные решетки для доменов I—IV. Индексы даны в ромбической ячейке.  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $c'$ ,  $d$ ,  $d'$  — возможные направления границ доменов.

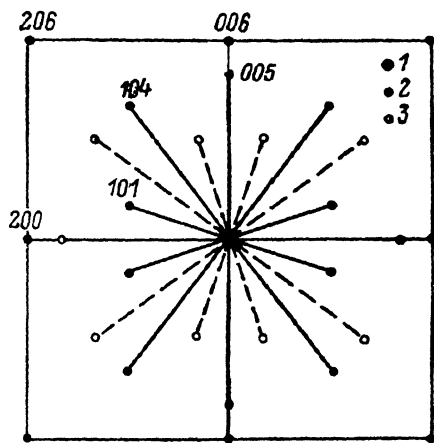


Рис. 2. Сечение обратной решетки монокристаллов  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_{3-y}\text{Y}_{x+y}\text{Cu}_6\text{O}_{14-x}$  в плоскости  $(h0l)$ .

1 — структурные отражения (тонкими линиями выделена псевдотетрагональная решетка); 2, 3 — сверхструктурные отражения для двух с-доменов, повернутых относительно друг друга на угол  $90^\circ$ . Их относительные интенсивности заметно различаются для разных кристаллов. Индексы даны в тетрагональной ячейке ( $a$ ,  $3a$ ) для одного из доменов.

В целом картина представляет собой наложение четырех разориентированных в базисной плоскости  $(a^*b^*)$  ромбических обратных решеток  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , при этом углы разориентации  $\beta = \pm 0.5^\circ$  (рис. 1) совпадают с величиной ромбического искажения  $\alpha$ . Это означает, что монокристаллы разбиты на домены, причем сохранились оба направления, соответствующие тетрагональным осям в высокотемпературной фазе (рис. 1): по одному из них  $[a]$  граничат домены II и III, по другому  $[b]$  — домены I и IV; направления  $[c]$  и  $[c']$  являются общими для доменов III и I, а направления  $[d]$  и  $[d']$  — для доменов IV и II. Таким образом, существуют четыре системы упругих доменов, различающихся направлениями ромбических искажений и разориентированных в базисной плоскости  $(a, b)$ . В каждом из исследованных кристаллов интенсивности отражений типа  $[400]$  для разных доменов (рис. 1) отличаются друг от друга не более чем на 10%. Это означает, что объемы, занимаемые разными доменами, примерно равны. Образование доменов в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  вызвано, очевидно, упругими напряжениями, возникающими в решетке при фазовом переходе из высокотемпературной тетрагональной в низкотемпературную ромбическую фазу [1].

Монокристаллы  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_{3-y}\text{Y}_{x+y}\text{Cu}_6\text{O}_{14-x}$  ( $x \approx 1$ ,  $y \approx 0.2$ ) имеют форму прямоугольных параллелепипедов со сторонами 2—3 мм. Их порошковая рентгенограмма сходна с рентгенограммой  $\text{Y}_1\text{La}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14-x}$  [6] и инди-

цируется в тетрагональной ячейке с параметрами  $a=3.88 \text{ \AA}$ ,  $c=11.64 \text{ \AA}$ , т. е.  $c/a=3$ . Методами порошковой рентгеновской и нейтронной дифракции установлено, что структура этих кристаллов родственна структурам тетрагональных  $Y_1La_2Ba_3Cu_6O_{14-x}$  [6] и  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  [2]: она представляет собой упорядоченную по атомам металла и кислорода сверхструктуру на основе кубической ячейки перовскита. Ее отличительной особенностью является псевдокубичность, при которой выполняется точное соотношение  $c/a=3$  между периодами  $a$  и  $c$ , поэтому здесь в отличие от  $La_2CuO_4$  структурные линии на дифракционной картине не расщепляются. В то же время утроение кубической ячейки вдоль оси  $c$  приводит к появлению сверхструктурных отражений, по расположению и интенсивностям которых можно обнаружить наличие доменов.

На рис. 2 показано полученное на основе экспериментальных данных сечение обратной решетки в плоскости  $(h0l)$ . Имеются две различающиеся по интенсивности системы сверхструктурных отражений, повернутые относительно друг друга на угол  $90^\circ$ . Это соответствует наложению двух обратных решеток с взаимно перпендикулярным расположением осей  $c^*$ . Аналогичная картина наблюдается в плоскостях  $(hk0)$  и  $(0kl)$ . Это означает, что в монокристаллах существуют три системы доменов с ортогональным, вдоль трех псевдокубических осей, расположением осей  $c$  ( $c$ -домены). В отличие от  $La_2CuO_4$  разбиение на домены происходит в базисной плоскости ( $a$ - и  $b$ -домены), здесь оно трехмерно. На основе анализа интенсивностей сверхструктурных отражений для разных доменов мы установили, что распределение  $c$ -доменов сильно меняется от образца к образцу: от почти полной изотропии по всем трем направлениям до заметного преобладания одной из систем доменов. По-видимому, это является следствием псевдокубичности решетки: в ней не возникает больших упругих напряжений при образовании тетрагональной сверхструктуры (так как искажения решетки при этом практически отсутствуют), и поэтому на формирование доменной структуры оказывают заметное влияние случайные локальные неоднородности. Возможно, что наличие трехмерной системы  $c$ -доменов отражает, согласно принципу Кюри, симметрию высокотемпературной фазы и указывает на существование перехода из тетрагональной в кубическую структуру. Измерения электрической проводимости и магнитной восприимчивости показали, что монокристаллы  $La_{3-x}Ba_{3-y}Y_{x+y}Cu_6O_{14-z}$  не являются сверхпроводящими вплоть до  $4.2 \text{ К}$ . Согласно существующим представлениям, проводимость сверхпроводящих оксидов имеет квазидвумерный характер и осуществляется в плоскостях, перпендикулярных оси  $c$ . В этом случае наличие трехмерной системы  $c$ -доменов может существенно повлиять на электрические свойства кристалла. Возникновение таких доменов наиболее вероятно в соединениях с  $c/a \approx 3$ , например в  $La_1Ba_2Cu_3O_7$  [7].

Авторы благодарят С. М. Стишова за внимание к работе и полезные обсуждения, В. В. Квардакова за помощь в проведении экспериментов.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Michel C., Raveau B. // Rev. Chim. Miner. 1984. V. 21. P. 407—425.
- [2] Соменков В. А., Глазков В. П., Иванов А. С. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 9. С. 359—362.
- [3] Iijima S., Ichihashi T., Kubo Y., Tabuchi J. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 9. P. L1478—L1481.
- [4] Головин А. Е., Задохин Г. И., Землянов М. Г. и др. // ПТЭ. 1978. № 4. С. 31—34.
- [5] Grande V., Müller-Buschbaum H., Schweizer M. // Z. anorg. allg. Chem. 1977. V. 428. P. 120—124.
- [6] Er-Rakho L., Michel C., Provost J. et al. // J. Sol. St. Chem. 1981. V. 37. P. 151—156.
- [7] Соменков В. А., Глазков В. П., Иродова А. В. и др. // Сб. препринтов ИАЭ им. И. В. Курчатова, 1988. В. 2. С. 7—11.