

УДК 548.73

© 1990

К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ МЕЖДОМЕННЫХ И МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ В КРИСТАЛЛАХ СИСТЕМЫ 1—2—3

*Н. С. Афоникова, И. К. Бджин, Ю. А. Осипьян, В. Ш. Шехтман,
И. М. Шмытько*

Рентгенографическими исследованиями показано, что двойниковые границы в виде переходных зон, вдоль которых кристаллографические параметры одной двойниковой ориентации непрерывно и плавно переходят в кристаллографические параметры другой двойниковой ориентации, в кристаллах 1—2—3 обусловлены упорядочением кислорода вдоль переходной зоны, а не изменением его концентрации. Межфазные границы между орторомбической и тетрагональной фазами аналогичны по структуре междоменным границам и обусловлены изменением концентрации кислорода внутри границы.

Конторовой в 1942 г. [1] было показано, что междвойниковые границы могут существовать в виде переходных зон, вдоль которых происходит непрерывное изменение кристаллографических параметров из одной двойниковой ориентации в другую. Позже Жирновым (1958 г.) [2] были получены оценки толщины междоменных границ в кристаллах сегнетоэлектриков BaTiO_3 и сегнетовой соли. Однако экспериментальные подтверждения наличия широких доменных границ в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках стали появляться совсем недавно. Так, в частности, только в 1985 г. [3] были получены первые результаты рентгенографических исследований доменной структуры в кристаллах BaTiO_3 , которые могут быть объяснены с позиций существования 90-градусных двойниковых границ в виде переходных зон, содержащих прослойки высокосимметричной фазы. В [4, 5] представлены результаты структурных исследований KN_2PO_4 , которые однозначно указывают на то, что междоменные границы имеют конечную толщину. При этом оказалось, что толщина когерентных двойниковых границ (50—70 Å) существенно меньше толщины некогерентных границ ($\sim 10^4$ Å), что находится в соответствии с предсказаниями теоретического рассмотрения Жирнова [2].

Двойниковые границы в виде переходных зон для высокотемпературных сверхпроводников семейства 1—2—3 были наблюдаемы нами в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [6—8]. Косвенные данные о существовании широких двойниковых границ в кристаллах этого семейства были получены в [9, 10]. Толщины двойниковых границ были измерены электронно-микроскопически в [11]. Как и для KN_2PO_4 , толщины переходных зон в кристаллах 1—2—3 составляли $\sim 5 \div 15$ ячеек для когерентных и $\sim 100 \div 300$ ячеек для некогерентных сопряжений соответственно. Структура этих границ описывалась как переходная зона, вдоль которой параметры одной двойниковой ориентации непрерывным и плавным образом переходили в кристаллографические параметры другой двойниковой ориентации. При этом оставался открытым вопрос: связано ли изменение кристаллографических параметров вдоль переходной зоны с изменением концентрации кислорода O_1 в $a-b$ плоскостях, т. е. неоднородностью образца, или это изменение определяется степенью упорядочения

кислорода вдоль исходного базисного направления типа $\{100\}$? Решению этого вопроса и посвящена настоящая работа.

Исследовались кристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1} + \text{I}_{0.2-0.3}$. Кристаллы с иодом были получены отжигом тетрагональных кристаллов 1—

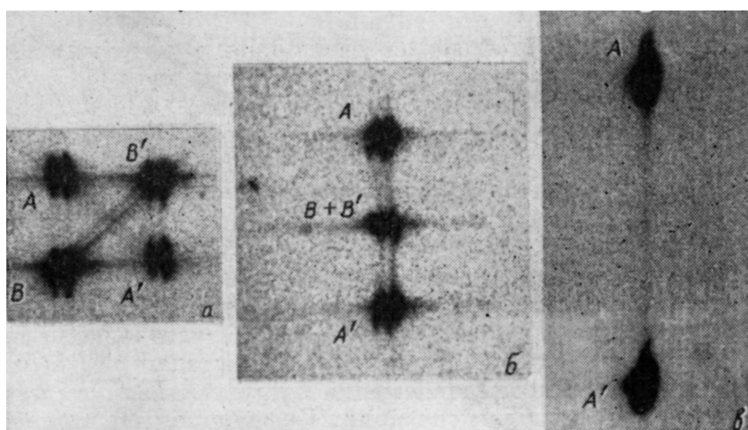


Рис. 1. Топограммы углового сканирования кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: $\{200\}$ (а), $\{110\}$ (б), $\{2\ 2\ 9\}$ (в).

2—3— $\text{O}_{6.1}$ в атмосфере иода при давлении 6 атм и температуре 400°C в течение 3 ч. В результате такого отжига, как показано нами [12], образуется «сэндвич» в виде слоев орторомбической фазы толщиной ~ 5 мкм, переходной зоны ~ 1 мкм и тетрагональной матрицы. Установлено, что

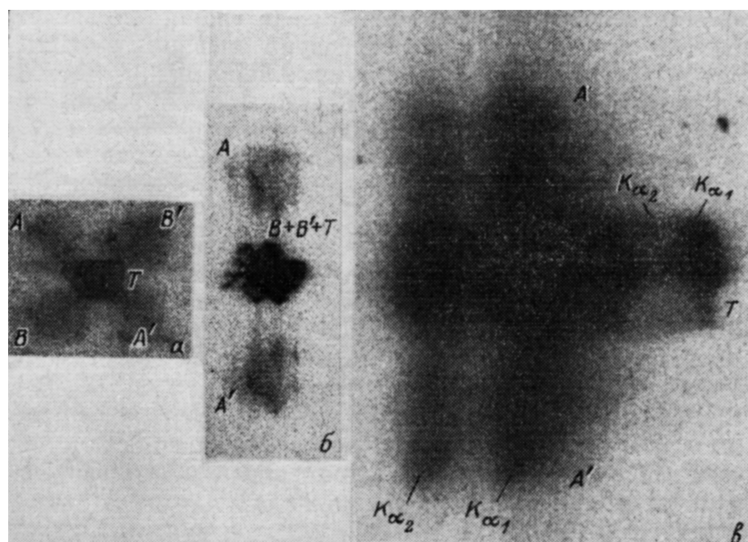


Рис. 2. Топограммы углового сканирования кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1} + \text{I}_{0.2-0.3}$: $\{200\}$ (а), $\{110\}$ (б), $\{2\ 2\ 9\}$ (в).

слои орторомбической фазы имеют состав $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1} + \text{I}_{0.2-0.3}$. Предполагается, что атомы I занимают позиции кислорода O_1 .

Структурные характеристики устанавливались с помощью прецизионной дифрактометрии и топографии углового сканирования [13].

На рис. 1, 2 показаны типичные топограммы углового сканирования, полученные в геометрии на прохождение (а, б) и отражение (в) для кри-

сплошью $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1} + \text{I}_{0.2-0.3}$ соответственно. Ось абсцисс на этих топограммах направлена вдоль изменения межплоскостных расстояний. Ось ординат отображает углы разориентации субструктурных составляющих вокруг направления, параллельного оси абсцисс. Топограммы не чувствительны к разориентациям субструктуры вокруг направления, параллельного оси ординат.

Пятна A , B , A' , B' отображают двойниковые компоненты. Пятна A и A' , B и B' связаны плоскостями двойникового типа (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$ соответственно. Угол между пятнами A и A' (B и B') на рентгенограммах рис. 1, a и 2, a соответствует углу двойникового. Угол между соответственными пятнами A и A' на рис. 1, b и 2, b соответствует двойному углу двойникового. В соответствии с вышеуказанными особенностями топографической схемы пятна B и B' на рис. 1, b и 2, b совпадают. Пятна T на рис. 2, a , b соответствуют отражению от тетрагональной матрицы.

Двойниковые компоненты на рис. 1 соединены тяжами: AA' и BB' . В соответствии с анализом, проведенным в работах [6, 13], эти тяжи отображают структуру двойниковых границ в виде переходных зон, вдоль которых происходит непрерывное изменение кристаллографических параметров из одной двойниковой ориентации в другую. Тяжи на рис. 2, a , b не видны вследствие малой экспозиции. Информация об атомной структуре межфазных и междоменных границ представлена на топограммах рефлекса $(2\ 2\ 9)$ на рис. 1, e для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и на рис. 2, e для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1} + \text{I}_{0.2-0.3}$. Рефлексы этого типа практически не чувствительны к изменению расстояний $d_{(110)}$ (изменение $d_{(110)}$ пропорционально изменению угла ромбичности φ , который не превышает 10^{-2} рад), но должны быть весьма чувствительны к изменению параметра c . Известно, что изменение концентрации кислорода x в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ от $x=6$ до $x=7$ приводит к изменению параметра c на величину $\Delta c = 0.2 \text{ \AA}$ [14]. Поэтому изменение параметра c вдоль переходной зоны должно было бы приводить к изгибу тяжа AA' на рис. 1, e в направлении оси абсцисс. Однако никакого заметного изгиба на топограмме не видно, что может служить доказательством постоянности концентрации кислорода вдоль переходных зон между когерентными двойниками. Аналогичные результаты были получены для некогерентных границ. Таким образом, можно считать, что непрерывное изменение кристаллографических параметров из одной двойниковой ориентации в другую вдоль переходных зон обусловлено изменением степени упорядочения кислорода вдоль a (b) направлений, а не изменением его концентрации.

Другая ситуация наблюдается для межфазной границы в кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1} + \text{I}_{0.2-0.3}$ (рис. 2, e). Наряду с двойниковыми компонентами A , A' и $B+B'$ от слоя орторомбической фазы на поверхности образца на топограмме присутствуют изображения тетрагональной матрицы T и межфазной границы, представленной на топограмме в виде тяжа между рефлексами $B+B'$ и T и тяжей между рефлексами A' и A и T . В силу того что ось ординат на рис. 2, e отображает изменение угла разориентации субструктурных составляющих, полученное изображение можно интерпретировать следующим образом: каждой концентрации атомов I вдоль межфазной границы (направление c) в плоскости (110) отвечает определенный угол разориентации элементов субструктуры, который изменяется с концентрацией. Значение этого угла внутри прослойки орторомбической фазы на поверхности образца становится постоянным и равным углу двойникового. Таким образом, вдоль межфазной границы аналогично междвойниковой границе происходит непрерывное изменение кристаллографических параметров от значений для тетрагональной матрицы в кристаллографические параметры двойниковых ориентаций прослойки орторомбической фазы. Для такой границы в плоскостях $a-b$ наблюдаются выделенные двойниковые ориентации, угол между которыми непрерывно меняется от нулевого значения для тетрагональной фазы до значений, соответствующих углу двойникового прослойки орторомбической фазы на поверхности образца. Интересно, что двойниковые состояния внутри

переходной зоны начинаются сразу с появлением иода в решетке, т. е. начиная с $O_{6.1}$, в то время как для составов $1-2-3-O_{6+x}$, как известно, существует область концентрации x (0.0—0.4), внутри которой решетка остается тетрагональной [14].

Полученные данные позволяют сделать определенные заключения о двойниковой структуре эпитаксиальных пленок $1-2-3-O_7$ на монокристаллических подложках.¹ Если в качестве подложки выбран срез (100) кристалла титаната стронция, то когерентному сопряжению пленки и подложки должен соответствовать непрерывный переход из тетрагональной решетки на подложке в орторомбическую на внешней поверхности. Необходимость сопряжения пленки $1-2-3-O_7$ с тетрагональной матрицей (по a и b направлениям) должна приводить к разбиению пленки на двойники малых размеров. Размер двойников должен определяться конкуренцией между энергией двойниковых границ и упругой энергией, обусловленной деформацией изгиба плоскостей $a-c$ ($b-c$) при увеличении размера двойников вдоль подложки (рис. 3). Согласно схеме рис. 3 угол де-

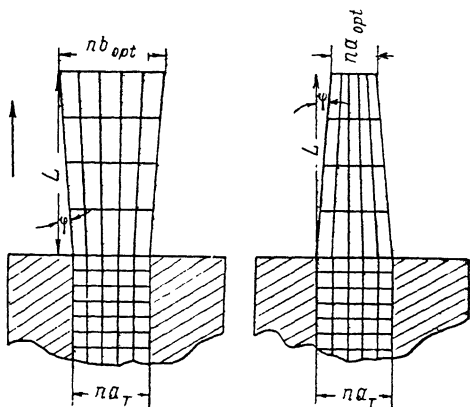


Рис. 3. Схема сопряжения двойниковых эпитаксиальных пленок $1-2-3$ с тетрагональной матрицей подложки.

формационного изгиба φ плоскостей $a-c$ пропорционален размеру двойника na и обратно пропорционален толщине переходного слоя L : $\varphi = n(b-a)/2L$. Для кристаллов $YBa_2Cu_3O_{6.1+I_{0.2-0.3}}$, согласно результатам нашей предыдущей работы [12], средний размер двойников составлял $\sim 150 \div 200 \text{ \AA}$. Толщина переходного слоя при этом составляла $0.7-1.2 \text{ мкм}$, $b-a=0.04 \text{ \AA}$. Средняя толщина эпитаксиальных пленок обычно составляет $\sim 0.5 \text{ мкм}$. Предполагая, что вся пленка представляет собой переходную зону, получим оценку толщины двойников внутри эпитаксиальной пленки $\sim 100 \div 150 \text{ \AA}$.

Двойниковая структура эпитаксиальных пленок должна значительно отличаться от двойниковой структуры монокристаллов и керамик. Это обусловлено тем, что в последних двух случаях не существует ограничений на размеры двойников (кроме размера зерна) и они, как правило, имеют макроскопические размеры вдоль направления двойникования. Деформационный изгиб нижних слоев пленки при когерентном сопряжении с матрицей будет осуществляться сразу вдоль обоих $\{100\}$ и $\{010\}$ направлений, что должно приводить к разбиению пленки на двойниковые участки по обоим базисным направлениям одновременно, и, следовательно, никаких протяженных двойниковых границ образовываться не должно. Ясно, что такая двойниковая структура будет приводить к сильному пиннингованию сверхпроводящих вихрей, что будет способствовать значительному увеличению критических токов, известному для ВТСП пленок.

Список литературы

- [1] Койторова Т. А. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. № 1—2. С. 68—78.
- [2] Жирнов В. А. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. № 5 (11). С. 1175—1180.
- [3] Афоникова Н. С., Шехтман В. Ш., Шмытько И. М. // ФТТ. 1985. Т. 2. N 11. С. 3201—3207.

¹ Экспериментальные исследования двойниковой структуры эпитаксиальных пленок весьма затруднены вследствие значительных разориентаций элементов субструктуры этих пленок.

- [4] Andrews S. R., Cowley R. A. // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 1986. V. 19. N 4. P. 615—635.
- [5] Афоникова Н. С., Боровиков В. В., Шмытько И. М. // *ФТТ.* 1987. Т. 29. № 3. С. 813—817.
- [6] Оси́пьян Ю. А., Афоникова Н. С., Парсамян Т. К., Шехтман В. Ш., Шмытько И. М. // *Письма в ЖЭТФ.* 1988. Т. 47. № 10. С. 501—504.
- [7] Оси́пьян Ю. А., Афоникова Н. С., Батова Д. Е. и др. // *ФТТ.* 1989. Т. 31. № 3. С. 131—138.
- [8] Оси́пьян Ю. А., Афоникова Н. С., Бородин В. А. и др. // *ФТТ.* 1989. Т. 31. № 1. С. 200—204.
- [9] Sarikaya M., Kikuchi R., Ahsay I. A. // *Phys. C: Sol. St. Phys.* 1988. V. 152. N 2. P. 161—170.
- [10] Garcia N., Vieira S., Baro A. M. e. a. // *Z. Phys. B: Cond. Matter.* 1988. V. 70. P. 9—13.
- [11] Zhu Y., Suenaga M., Xu Youwen e. a. // *Appl. Phys. Lett.* 1989. V. 54. N 4. P. 374—376.
- [12] Ossipyan Yu. A., Zharikov O. V., Logvenov G. Yu. e. a. // *Phys. C: Sol. St. Phys.* 1990. V. 165. N 1. P. 107—110.
- [13] Shmyt'ko I. M., Shekhtman V. Sh., Ossipyan Yu. A., Afonikova N. S. // *Ferroelectrics.* 1989. V. 97. P. 151—170.
- [14] Sava R. J., Batlogg B., Chen C. H. e. a. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. N 10. P. 5719—5722.

Институт физики твердого тела
АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
4 апреля 1990 г.