

ПОЛИДОМЕННАЯ СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Ю.А.Осипьян, Н.С.Афоникова, Г.А.Емельченко,
Т.К.Парсамян, И.М.Шмытько, В.Ш.Шехтман

Методами рентгендифракционного анализа в кристаллах иттрий-бариевого купрата обнаружена система ориентированных структурных доменов. Возникновение правильной субструктуры связывается с высокотемпературным переходом мартенситного типа из тетрагональной фазы в орторомбическую ($P4/mmm \rightarrow Pmmm$).

Дифракционное исследование кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ было предпринято для выявления особенностей реальной структуры, связанных с возможным протеканием фазового перехода¹ в высокотемпературном интервале. Были выращены монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ медленным охлаждением расплавленной смеси оксидов Y_2O_3 , BaO и CuO . Кристаллы имели форму прямоугольных пластинок черного цвета с зеркальными гранями размером до 1,5 мм в поперечнике и толщиной 30 – 50 мкм.

Рентгеновские исследования проводились путем съемки при комнатной температуре лауэ-грамм, рентгенограмм качания и неподвижного кристалла, топограмм углового сканирова-

ния с использованием аппаратов УРС-60, ДРОН-3, УРС-0,02, камеры РКВ-86. Симметрия расположения пятен на лауэграммах отвечает дифракционному классу mmm . По рентгенограммам качания ориентированного кристалла определены постоянные орторомбической решетки $a = 3,86 \text{ \AA}$, $b = 3,92 \text{ \AA}$, $c = 11,59 \text{ \AA}$; систематические погасания рефлексов не обнаружены, что позволяет в соответствии с литературными данными ² отнести кристалл к пространственной группе $Pmmm$.

Характерной особенностью всех образцов является размытие либо разбиение дифракционных пятен, указывающее на развитую субструктуру. Существенно, что рефлексы субструктуры раскладываются не беспорядочно, а образуют ориентированные сочетания, строго заданные кристаллографическими индексами отражений. Так, на рис. 1, *a* представлены схематически лауэграммы, на которых видно, что плоскости, параллельные $\{001\}$ дают расщепление рефлексов вдоль периметра зонального эллипса. В противоположность этому рефлексы, принадлежащие зоне $[100]$ (рис. 1, *б*), расщеплены поперек периметра зонального эллипса. При этом хорошо видно, что рефлексы типа $(00l)$ во всех порядках отражения остаются сфокусированными нерасщепленными точками. Все эти особенности дифракционной картины непротиворечивым образом объясняются при детальном кристаллографическом анализе предполагаемой трансформации решеток путем однородного сдвига. При этом главным утверждением является то, что данная структура образовалась путем двойникового прототипной (исходной) тетрагональной решетки по системе $\{110\} / \{110\}$.

На схеме рис. 2, *a* показано, как путем наклона сторон квадрата OEDB на произвольный угол ϕ исходная решетка может быть преобразована в прямоугольную с элементарной ячейкой OABC. В этом варианте двойникового сдвига новая фаза образуется в ориентационном состоянии (ОС) I, а зеркально-симметричный домен обозначен II. В альтернативной системе двойникового возникают домены III и IV (см. рис. 2, *б*). Соответственные изменения претерпевает дифракционная картина. На рис. 2, *г* показана суперпозиция обратных решеток всех четырех ОС. Обратим внимание, что в этой схеме с однородными деформациями осуществляется переход из группы $4/mmm$ в ее подгруппу mmm , а в совокупной обратной решетке сохраняется симметрия исходной тетрагональной фазы. Представленная кристаллометрическая модель полностью соответствует наблюдаемым дифракционным картинам. В такой схеме только узлы типа $(00l)$ обратной решетки остаются неизменными при переходе, а компоненты расщепления других узлов лежат в плоскостях, параллельных $x^*y^*z^*$. Тогда очевидными становятся и особенности расщепления рефлексов вдоль зонального эллипса на рис. 1, *б*.

Итак, проведенный анализ показывает, что в реальной структуре кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ могут быть представлены субзерна четырех ОС орторомбической фазы.

Прямой эксперимент подтверждает этот вывод. На снимках рис. 3, *a*, полученных методом топографии углового сканирования ³, видны 4 группы контрастных дифракционных изображений кристалла (отражение $(200) \text{CuK}_\alpha$). Измерения вертикальной составляющей расщепления, проведенные по этим топограммам, дают значения угла двойникового $\phi = 0,9^\circ$. Независимое определение угла ϕ может быть проведено согласно схеме рис. 2, *a*, если известны параметры a и b орторомбической ячейки (для близких значений параметров справедливо соотношение $\phi \approx 1 - (a/b)$). Величина $\phi = 0,86^\circ$, полученная при таком расчете, соответствует данным промера топограммы.

Полученные результаты позволяют построить предварительную модель субструктуры низкотемпературной фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, представленную на рис. 3, *б*. Обратим внимание на характерное разбиение кристалла орторомбической фазы параллельно $\{110\}$ исходной тетрагональной фазы двумя типами плоских границ: когерентными (КГ), каковыми являются инвариантные плоскости двойникового, и некогерентными (НКГ), которыми отделены друг от друга доменные комплексы. Соответственно имеются и два характерных размера наблюдаемых элементов субструктуры. Для структурного домена одного ОС толщина оценивается по нашим данным от 10 мкм и ниже. Для доменного комплекса, состоящего из ОС I + II либо III + IV

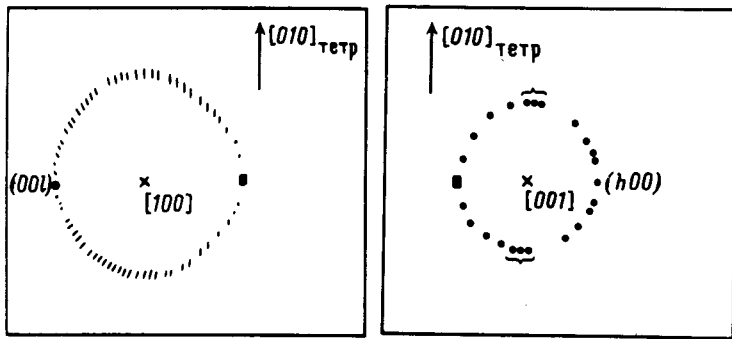


Рис. 1. Схема лауэграмм монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: a – ось зоны рефлексов параллельна $[100]_{\text{тетр}}$ фазы, b – ось зоны рефлексов параллельна $[001]_{\text{тетр}}$

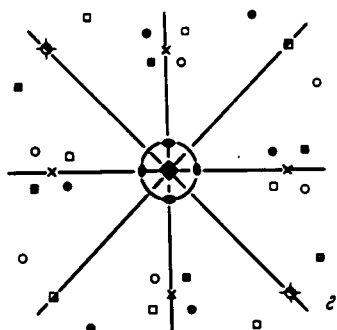
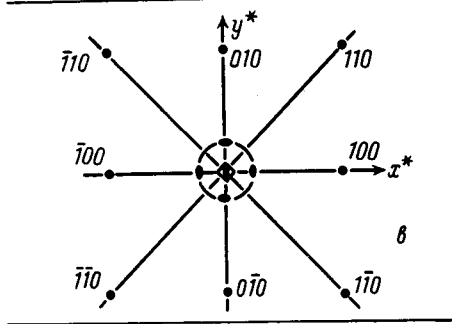
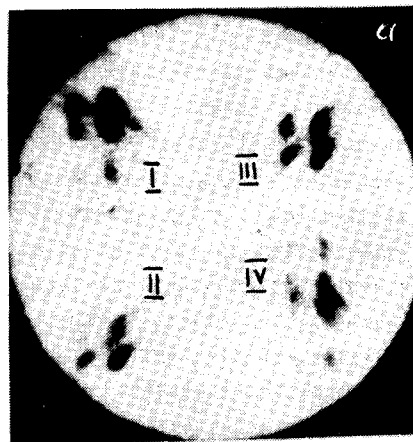
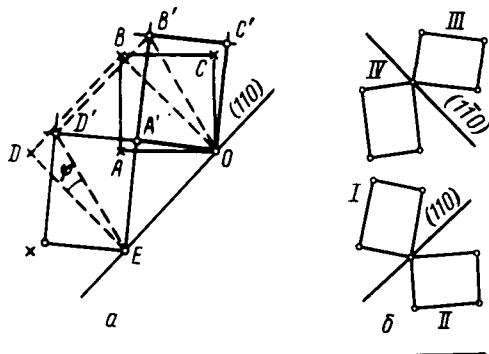


Рис. 2. Двойникование тетрагональной решетки по системе $\{110\}/\{110\}$: a – схема двойникования, b – совокупность образовавшихся 4 ОС, $в$ – фрагмент обратной решетки исходной фазы, $г$ – суперпозиция обратных решеток четырех ОС орторомбической фазы, x – положения узлов тетрагональной фазы

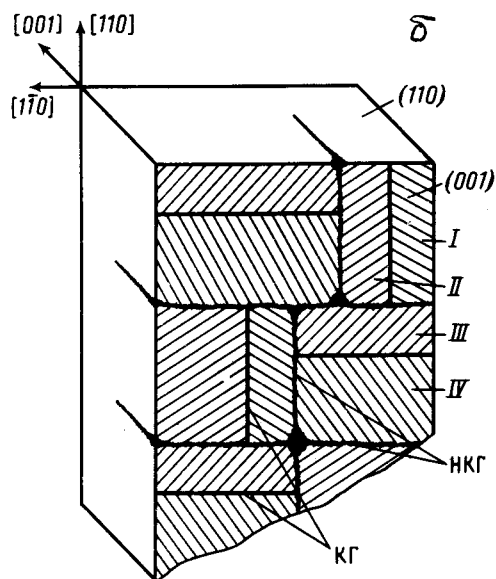
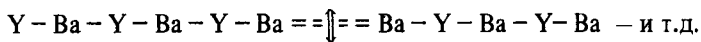


Рис. 3. a – Топограмма углового сканирования. Отражение $(200) \text{Cu } K_{\alpha}$. I, II, III, IV – отражения от четырех ориентационных состояний; b – схема полидоменного кристалла орторомбической фазы. КГ – когерентная граница, НКГ – некогерентная граница

поперечный размер, оцениваемый по топограмме — от 50 мкм и выше. В этой модели естественной является и упоминаемая уже в литературе антифазная плоская граница ориентации (001), отвечающая "пересшиванию" цепочки вдоль оси z :



Представленная картина обнаруживает сходство с доменной структурой одноосного сегнетоэлектрика KH_2PO_4 (KDP), детально изученного ранее^{4,5}. Заметим, что для KDP сейчас уже имеются экспериментальные данные о конфигурации некогерентной границы. При этом зафиксированы дифракционные эффекты от переходного слоя толщиной $\sim 1000 \text{ \AA}$, в котором ромбические ячейки ориентаций I — II постепенно возвращаются к тетрагональной решетке ($\psi \rightarrow 0$), которая далее также постепенно "опрокидывается" к ОС III — IV.

В качестве заключения заметим, что факт возникновения развитой доменной структуры в $YBa_2Cu_3O_7$ требует дальнейшей разработки с точки зрения роли указанных плоских границ в формировании критических параметров сверхпроводимости. Не менее интересной является проблема механизма фазового превращения.

Так, в литературе имеется большое количество данных о том, что при различных термических обработках от 400°C и выше при наличии различных атмосфер (O_2 , вакуума и др.) происходит изменение концентрации кислорода, а также возможное упорядочение как кислорода так и его вакансий. Об этом свидетельствует зависимость T_c от $T_{\text{закалки}}$ в интервале $400 - 800^\circ\text{C}$ существования орторомбической фазы. Если бы дело ограничивалось только этим, то можно было бы при объяснении использовать лишь представления об упорядочении кислорода, как о фазовом переходе второго рода. Однако факт существования спонтанной пластической деформации монокристалла, которая накапливается и реализуется путем двойникования, говорит о наличии параллельного процесса перестройки решетки путем однородной деформации, как это бывает в случае фазовых переходов первого рода.

Возможно, поэтому, что весь процесс можно описывать как двухстадийный: 1) перераспределение кислорода (например, с образованием цепочек вдоль ребра b элементарной ячейки); 2) закономерная кооперативная перестройка решетки. В этом случае процесс имеет черты сходства с бейнитным превращением в сталях, где первая стадия — перераспределение углерода, а вторая — спонтанная деформация решетки железа.

Литература

1. Takayama-Muromachi E., Uchida V., Yukino K., Tanaka T., Kato K. Jap.J. Appl.Phys., Part 2, Letters, 1987, 26, 5, L665.
2. Caponi J.J., Chaillout C., Hewat A.W., Lejay P., Marezio M., Nguyen N., Reveau B., Soubeyroux J.L., Tholence J.L., Tournier R. Submitted to Europhysics Letters, March, 1987.
3. Шулаков Е.В., Аристов В.В. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., СКБ РА, 1978, №21, с. 151.
4. Акназаров С.Х., Шабельников Л.Г., Шехтман В.Ш. ФТТ, 1975, 17, 30.
5. Абдикамалов Б.А., Аристов В.В., Мухина Л.В., Шехтман В.Ш. ФТТ, 1977, 20, 1593.