

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. І.ФРАНКА

САВИЦЬКИЙ
Дмитро Іванович

УДК 536.424.1

**КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, ОРІЄНТАЦІЙНІ СТАНИ ТА
ВЛАСТИВОСТІ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ГАЛАТІВ**

01.04.10 - Фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук



Львів - 1997

НВ 30.772

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Львівському науково-дослідному інституті матеріалів
НВП "Карат" Міністерства промислової політики України

Науковий керівник : доктор фізико-математичних наук, професор
Матковський Андрій Орестович
Державний університет "Львівська Політехніка"
завідувач кафедри

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Романюк Микола Олексійович,
Львівський державний університет імені І. Франка

доктор фізико-математичних наук, професор
Руденко Едуард Михайлович
Інститут металофізики НАН України, м. Київ
завідувач відділу

Провідна установа: Науково-дослідне відділення "Оптичних і конструкційних кристалів"
Науково-технічного комплексу "Інститут монокристалів" НАН України, м. Харків

Захист відбудеться 3 грудня 1997 р. о 15.15 годині на засіданні спеціалізованої вченої
ради Д 04.04.08 при Львівському державному університеті ім. І. Франка за адресою:
290005, м. Львів, вул. Драгоманова, 50

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотечі Львівського державного
університету ім. І. Франка.

Автореферат розісланий "30" гесовтня 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
доктор фізико-математичних наук

Л. Блажисвський

Блажисвський Л.Ф.

ЛННБ України ім. В. Стефаника



00751463 (Q)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Практичне використання явищ високотемпературної надпровідності (ВТНП) та колосального магніторезистивного ефекту перовскітоподібних сполук тісно пов'язане з пристроями кріо- та магнітоелектроніки на основі тонкоплівкових структур. Проте їх виготовлення стримується труднощами отримання плівок необхідної якості та відтворюваності їх параметрів. Суттєвим при цьому є вибір підкладкового матеріалу. Практично жоден із підкладкових матеріалів, що використовується для епітаксії плівок високотемпературних надпровідників (ВТНП), в повному об'ємі не задовільняє вимогам, які висуваються до цих матеріалів.

Найбільш перспективними виявились монокристали LaAlO_3 , LaGaO_3 та NdGaO_3 зі структурою перовскіту, які привернули до себе увагу завдяки близьким параметрам комірок та коефіцієнтам термічного розширення до матеріалів ВТНП. Ці матеріали за мотивом розміщення атомів у шарах є ізоструктурними до перовскітних плівок ВТНП. Конгруентність та порівняно низькі температури плавлення даних сполук дозволяють вирощувати монокристали методом Чохральського із іридієвих тиглів. Низькі значення діелектричної проникливості та діелектричних втрат важливі при застосуванні їх в НВЧ діапазоні.

Недоліком цих підкладкових матеріалів є фазові переходи у діапазоні температур отримання плівок та їх використання, а також двійникування, яке зумовлене особливістю їх кристалічної структури. Проте вплив двійникових границь на властивості синтезованих плівок залишається недослідженим.

Хоча кристали перовскітоподібних сполук типу ABO_3 широко використовуються як підкладки для плівок високотемпературних надпровідників, залишилися слабо дослідженими структурні, діелектричні, оптичні властивості цих матеріалів в діапазоні робочих та технологічних температур ВТНП матеріалів. Інформація стосовно них необхідна для їх використання в тих або інших приладах кріоелектроніки та для розуміння фізичних процесів в цьому класі матеріалів. На даний час майже відсутні роботи, присвячені аналізу та дослідженню впливу двійникування та дефектів підкладки на властивості синтезованих плівок ВТНП, що, в першу чергу, зумовлено недостатнім вивченням цих явищ у підкладкових матеріалах.

ДІАГНОСТИКА
АН Укрїна

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в рамках державної науково-технічної програми “Високотемпературна надпровідність” ДКНТП України по проектах: 9.01.03/114-92 “Технологія отримання і організація виробництва монокристалічних підкладок для плівок ВТНП”, 9.01.03/026-93 “Дослідження та розробка методів отримання монокристалічного підкладкового матеріалу для надпровідникових структур НВЧ-кріоелектроніки”; по проекту 4.3/354 “Дослідження кристалічної структури, фазових переходів та двійникування в кристалах з перовскітоподібними структурами” Державного фонду фундаментальних досліджень, а також проекту 9936/07-27-95 “Монокристалічні підкладки для високотемпературних надпровідників” Державної програми кооперації Мінмашпрому України.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи було встановлення кристалічної і доменної структури кристалів ортогалатів неодиму (NdGaO_3) та лантану (LaGaO_3) та дослідження їх фізичних властивостей.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішувались наступні завдання:

- дослідження кристалічної структури NdGaO_3 та LaGaO_3 методами рентгенівської дифракції, інфрачервоної спектроскопії та комбінаційного розсіювання;
- теоретичні дослідження доменної структури перовскітоподібних кристалів з просторовою симетрією D_{2h}^{16} методами теоретико-групового аналізу, сумісності спонтанних деформацій (Сапрієля) та теорії механічного двійникування;
- експериментальне дослідження сегнетоеластичної доменної структури кристалів NdGaO_3 та LaGaO_3 рентгенодифракційними методами та оптичної мікроскопії;
- дослідження діелектричних, оптичних та магнітних властивостей кристалів рідкісноземельних галатів.

Наукова новизна результатів, отриманих в дисертації, полягає в наступному:

- вперше для аналізу доменної структури кристалів структурного типу GdFeO_3 застосовано теоретико-груповий аналіз точкових та просторових груп їх сегнетоеластичної та параеластичної фаз, що дозволив встановити кількість можливих у цих кристалах орієнтаційних та трансляційних станів, а також елементи симетрії, за якими ці стани взаємно перетворюються;

- вперше в кристалах NdGaO_3 та LaGaO_3 ідентифіковані аксіальні двійникові ламелі з S -композиційними площинами та експериментально підтверджено зміну орієнтації композиційних площин від температури;
- вперше в кристалах LaGaO_3 виявлено фотохромний ефект, пов'язуваний з перезарядкою неконтрольованої домішки заліза;
- уточнено позиції іонів в кристалічній структурі галату неодиму та лантану при кімнатній температурі;
- отримані поляризовані спектри поглинання та комбінаційного розсіювання монокристалів NdGaO_3 та визначено положення збуджених рівнів терму $^4I_{9/2}$ іону Nd^{3+} в них.

Практична цінність

- 1) Запропонована методика експериментального визначення орієнтації доменних стінок, яка може бути використана для аналізу доменної структури в прозорих пластинах сегнетоеластичних кристалів.
- 2) На основі теорії механічного двійникування розроблено алгоритм пошуку елементів двійникового зсуву при двійникуванні дзеркальним відбиттям. Виходячи з можливості спряжених двійникових зсувів у центросиметричних кристалах, це також дозволяє визначити точну орієнтацію S -доменних стінок у центросиметричних сегнетоеластиках.
- 3) Для формування джозефсонівських переходів у плівках високотемпературних надпровідників запропоновано використати "бікристалічні" підкладки NdGaO_3 з температурностабільними W -доменними стінками в якості границь розділу. Визначено найбільш перспективні конфігурації "бікристалічних" підкладок та можливі шляхи їх застосування.

Положення, які виносяться на захист

- 1) Кристали галату неодиму при кімнатній температурі володіють кристалічною структурою типу GdFeO_3 (просторова група D_{2h}^{16}), що встановлено рентгенодифракційним методом та дослідженням фононних спектрів NdGaO_3 .
- 2) В кристалах NdGaO_3 в околі 195-230 К реалізується структурний фазовий перехід першого роду, що підтверджено їх дослідженнями діелектричних та магнітних властивостей і температурного розширення.

- 3) В кристалах зі структурою типу $GdFeO_3$ можливі 6 орієнтаційних станів, що розділені шістьма W -доменними стінками, орієнтованими в площинах з раціональними індексами Міллера $\{110\}$ і $\{112\}$ та чотирма S -доменними стінками, які містять напрямки $\langle 111 \rangle$ та орієнтація яких залежить від величини спонтанної деформації. В залежності від орієнтації доменної стінки стани в кристалах типу $GdFeO_3$ зазнають додаткових розворотів.
- 4) В кожному орієнтаційному стані кристалів зі структурою типу $GdFeO_3$ можливі чотири трансляційні стани (антифазні домени).

Особистий внесок здобувача. Теоретичні дослідження та дослідження доменної структури за допомогою металографічного мікроскопу, вивчення оптичних властивостей кристалів виконані особисто здобувачем. Рентгенодифракційні, дилатометричні, діелектричні та інші дослідження проведені у співавторстві, ідея пошуку та інтерпретація результатів яких належить здобувачу. Автор безпосередньо брав участь у підготовці зразків для цих досліджень.

Апробація результатів дисертації. Окремі питання та розділи роботи доповідались і обговорювались на:

- I Межгосударственной конференции “Материаловедение ВТСП” (Харьков, 1993);
 VIII Trilateral German-Russian-Ukrainian Seminar on High-Temperature Superconductivity (Lviv, 1995);
 II Международной конференции “Материаловедение ВТСП” (Харьков, 1995);
 15-th General Conference of the Condensed Matter Division (Baveno-Stresa, Italy, 1996);
 13-th International Symposium on the Reactivity of Solids (Hamburg, Germany, 1996);
 International Conference on Substrate Crystals and HTSC Films (Jaszowiec, Poland, 1996);
 IX Trilateral German-Russian-Ukrainian Seminar on High-Temperature Superconductivity (Gabelbach, Germany, 1996);
 XII Conference on Solid State Crystals Materials Science and Applications (Zakopane, Poland, 1996);
 7-th International Conference “Defect Recognition and Image Processing” (Berlin, Germany, 1997);
 семінарі кафедри фізики конденсованого середовища Ягелонського Університету (Краків, Польща, 1997).

Публікації. Результати дисертаційної роботи викладено у 10 публікаціях в наукових журналах та збірниках.

Структура та об'єм роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, шести розділів, висновків та списку використаних джерел. нараховує 147 сторінок, в тому числі 55 рисунків на 34 сторінках, 13 таблиць обсягом 8 сторінок та 129 бібліографічні назви на 11 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми, визначена мета роботи, її наукова та практична цінність, подані основні положення, що виносяться на захист.

Перший розділ носить оглядовий характер. У ньому подаються кристалографічні особливості перовскітоподібних сполук типу ABO_3 , типи деформацій, властиві ідеальній перовскітній комірниці, розглядаються їх причини і характер змін, що відбуваються при цьому в мотиві перовскітної структури. Проведено критичний огляд літературних джерел стосовно досліджень кристалічної структури та двійникування кристалів $LaGaO_3$ та $NdGaO_3$.

Більшість дослідників вважають, що $LaGaO_3$ вище температури фазового переходу 1-го роду (413-423К) володіє кристалічною структурою, яка описується центросиметричною просторовою групою $R\bar{3}c$. Стосовно елементарної комірки $LaGaO_3$ у низькотемпературній фазі отримано суперечливі дані, одні з них свідчать про її ромбічну симетрію, а інші відзначають її триклинність. Подібна ситуація спостерігається і для галату неодиму, кристалічна структура якого відносилась як до ромбічної, так і до тетрагональної сингонії. Залишалось також відкритим питання просторової симетрії $NdGaO_3$, яка одними дослідниками віднесена до центросиметричної просторової групи $Pbnm$, тоді як інші відзначають її нецентросиметричність (просторова група $Pbn2_1$).

Двійникування в кристалах з псевдоперовскітною структурою типу $GdFeO_3$ вивчалось в достатньо широкому класі матеріалів. Методи, які використовувались для досліджень, в основному, дозволяли визначити орієнтацію та взаємну розорієнтацію двійникових блоків. Для пояснення цих результатів апріорі висувались різні моделі двійникування. В ранніх роботах повідомлялось про наявність аксіальних двійників з обертанням на 180° і 90° відносно нормалей до

площин (110) та (112), а в пізніших роботах вони навіть не згадуються і ототожнюються із двійниками відбиття відносно згаданих площин {110} та {112}. Рентгенопографічним методом виявлені нові площини двійникування (100) та (010), які неможливі в кристалах ромбічної сингонії.

Неоднозначність, а часами і суперечливість отриманих результатів вимагали комплексних досліджень розорієнтації двійникових станів та визначення їх композиційних площин, а також застосування різних теоретичних методів аналізу двійникової структури.

У другому розділі описано технологію отримання кристалів рідкісноземельних галатів методом Чохральського та виготовлення з них підкладок з епітаксіальною якістю поверхні, які використовувались для досліджень.

Висвітлені рентгенодифракційні та металографічні методи, які використовувались для визначення індексів Міллера композиційних площин двійникових ламелей та розорієнтації доменних станів. Метод ідентифікації доменних стінок базувався на визначенні кристалографічного напрямку, по якому композиційна площина перетинає поверхню пластини, а також кута між цією площиною і поверхнею підкладки. При цьому композиційна площина визначалась як площина, що перетинає поверхню підкладки відомої орієнтації під знайденим кутом і по відомому напрямку.

Описані також методи вимірювання діелектричної проникливості ϵ та тангенса кута діелектричних втрат $\lg \delta$ діелектричних матеріалів в надвисокочастотному та радіочастотному діапазоні, отримання спектрів комбінаційного розсіювання та спектрів пропускання в інфрачервоному, видимому та ультрафіолетовому діапазонах.

Третій розділ присвячений аналізу кристалічної структури досліджуваних кристалів, їх діелектричні, оптичні властивості, які важливі з точки зору використання цих сполук як підкладкового матеріалу.

За правилами погасання рефлексів на отриманих при кімнатній температурі рентгенодифрактограмах NdGaO_3 та LaGaO_3 (відсутні рефлекси $(0kl)$ із непарним k ; $(h0l)$ із непарними $h+l$; $(h00)$, $(0k0)$ та $(00l)$ із непарними h , k , l) можливі центросиметрична Pbnm-D_{2h}^{16} та нецентросиметрична $\text{Pbn}_2\text{-C}_{2v}^9$ просторові групи.

Центросиметричність чи нецентросиметричність кристалічної структури повинна

проявитись в особливості деяких фізичних властивостей кристалів, зокрема, у спектрах інфрачервоного поглинання та комбінаційного розсіювання. Для кристалів типу ABO_3 , які відносяться до просторової групи $Pbnm$ з чотирма формульними одиницями на елементарну комірку, спектр коливань комірки представляється у вигляді:

$$\Gamma_{opt} = 7A_{1g} + 7B_{1g} + 5B_{2g} + 5B_{3g} + 8A_{1u} + 7B_{1u} + 9B_{2u} + 9B_{3u}; \quad \Gamma_{ac} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}, \quad (1)$$

(r) (r) (r) (r) (n) (ir) (ir) (ir)

а для випадку просторової групи $Pbn2_1$:

$$\Gamma_{opt} = 14A_1 + 15A_2 + 14B_1 + 14B_2; \quad \Gamma_{ac} = A_1 + B_1 + B_2, \quad (2)$$

(r,ir) (r) (r,ir) (r,ir)

де символом (r) позначені моди, активні у раманівському розсіюванні; (ir) - в інфрачервоному поглинанні та (n) - моди, неактивні в спектрах.

Експериментально встановлено, що моди, які спостерігались в спектрах комбінаційного розсіювання галату неодиму, не проявляються в спектрах інфрачервоного пропускання і, навпаки. Кількість мод, виявлених в поляризованих спектрах $NdGaO_3$, не перевищує 24, тобто кількості мод, передбачених фактор-груповим аналізом для випадку кристалізації $NdGaO_3$ в просторовій групі D_{2h}^{16} . Все це свідчить на користь того, що галат неодиму володіє кристалічною структурою типу $GdFeO_3$ (центросиметрична просторова група D_{2h}^{16}). Уточнено позиції іонів в кристалах $NdGaO_3$ та $LaGaO_3$ у цій просторовій симетрії при кімнатній температурі та проаналізовано характер спотворень ідеальної перовскітної структури, що приводять до виникнення цієї структури.

Оскільки в спектрах комбінаційного розсіювання та інфрачервоного поглинання можуть проявлятися смуги, зумовлені електронними переходами між рівнями терму $^4I_{9/2}$ іону Nd^{3+} , були досліджені поляризовані спектри пропускання $NdGaO_3$ в області $22500-23500 \text{ cm}^{-1}$, зумовлені електронними переходами з енергетичних рівнів терму $^4I_{9/2}$ на синглетний рівень $^2P_{1/2}$ та їх температурна поведінка. Встановлено, що в $NdGaO_3$ збуджені рівні терму $^4I_{9/2}$ припадають на $90; 180; 424$ і 550 cm^{-1} і виявлені максимуми в комбінаційному розсіюванні при 90 та 180 cm^{-1} обумовлені електронними переходами з основного на збуджені рівні терму $^4I_{9/2}$ іону Nd^{3+} .

Край фундаментального поглинання досліджуваних галатів лантану та неодиму припадає приблизно на $\sim 45500 \text{ cm}^{-1}$. В області $40000-22000 \text{ cm}^{-1}$ виявлено

інтенсивне поглинання з максимумами при 29500 та 26500 см^{-1} . Опромінення кристалів галату лантану рентгенівськими променями, гамма-квантами або світлом із області смуги 40000-22000 см^{-1} приводило до появи в діапазоні 25000-16500 см^{-1} смуги наведеного поглинання (НП). Відпал опромінених кристалів при 470-480К, а також дія світла з довжиною хвилі, що лежала в області смуги НП, повністю відновлювали вихідний спектр поглинання кристалів. Дослідження температурних залежностей термостимульованої поляризації та деполіризації, термічного руйнування та спектральної залежності обезбарвлення смуги НП вказують на те, що виявлений фотохромний ефект пов'язаний із перезарядкою неконтрольованої домішки заліза, наявність якої підтверджується спектральним аналізом ($\sim 10^{-2}\%$).

При дослідженні діелектричних властивостей галату неодиму встановлено їх аномальну поведінку в інтервалі температур 195-230 К. У цій температурній області спостерігалися локальні максимуми тангенса діелектричних втрат в усіх досліджуваних зразках на частотах 0,5 та 3 МГц. Крім того, нижче 190К помічене відхилення ходу температурної залежності магнітної сприйнятливості від закону Кюрі-Вейса.

Проведені дилатометричні дослідження монокристалів NdGaO_3 в кристалографічному напрямку $\langle 001 \rangle$ виявили фазовий перехід I роду в області 195-230 К з доволі широким температурним гістерезисом ($\sim 35\text{К}$). Зміна довжини в напрямку $\langle 001 \rangle$ при цьому складала всього 0,024%, а в кристалографічному напрямку $\langle 010 \rangle$ вона практично відсутня. Зі структурною перебудовою в галаті Nd, можливо, пов'язана і природа аномального росту тангенса діелектричних втрат в діапазоні РЧ та НВЧ із пониженням температури в області нижче температури фазового переходу ($T < 190\text{К}$).

У четвертому розділі представлені результати теоретичного дослідження доменної структури сегнетоеластичних матеріалів зі структурою типу GdFeO_3 та конкретні результати їх застосування для кристалів NdGaO_3 та LaGaO_3 .

Теоретико-груповий аналіз точкових груп пара- $G = m3m$ та сегнетоеластичної фази $F = mmm$ дозволив встановити, що в кристалах з кристалічною структурою типу GdFeO_3 можливі 6 різних орієнтаційних станів (D_1 - D_6). Ці стани можуть бути пов'язані між собою елементами симетрії 2-го ($m_x, m_y, m_{xz}, m_{yz}, 2_x, 2_y, 2_{xz}, 2_{yz}$) та 4-го порядку ($\bar{4}_2, \bar{4}_2^3, 4_2$ та 4_2^3), які є елементами параеластичної точкової групи $G = m3m$ та відсутні у групі $F = mmm$. У

цих кристалах слід очікувати появи доменних стінок W -типу по ретикулярних кристалографічних площинах сімейств $\{110\}$ та $\{112\}$ (в ромбічному представленні), а також перпендикулярних до них стінок S -типу (у позначеннях Сапрієля), орієнтація яких даним методом не визначається.

Аналіз сумісності тензорів спонтанних деформацій (метод Сапрієля) дозволив визначити орієнтацію всіх можливих доменних стінок, в тому числі і орієнтацію доменних стінок S -типу. Встановлено, що в кристалах типу $GdFeO_3$ між орієнтаційними станами D_1 і D_2 можливі дві взаємоперпендикулярні доменні стінки W -типу, які в ромбічному представленні відносяться до сімейства кристалографічних площин із фіксованими індексами Міллера $\{110\}$. Між орієнтаційним станом D_1 і кожним з наступних станів $D_3...D_6$ можливе також існування двох взаємоперпендикулярних доменних стінок, одна з яких є W -типу і відноситься до сімейства кристалографічних площин $\{112\}$, а друга - S -типу, яка обертається навколо прямої сімейства $\langle 111 \rangle$ (в ромбічному представленні). Орієнтація цієї стінки визначається відношенням компонент тензорів спонтанної деформації і різна для $LaGaO_3$ та $NdGaO_3$. При кімнатній температурі в $LaGaO_3$ вони близькі до площин $\{0,95\ 1,95\ 1\}$, а в $NdGaO_3$ до $\{2,27\ 3,27\ 1\}$. Орієнтації доменних стінок S -типу, визначені за допомогою методу спонтанних деформацій є наближеними, оскільки для обрахунків компонент тензорів спонтанної деформації використані параметри параеластичної фази.

Більш повну інформацію про доменну структуру досліджуваних кристалів отримано на основі теоретичних представлень про механічне двійникування, за яким виникнення орієнтаційного стану D_j (двійника) можна формально розглядати як простий однорідний зсув частини кристалу, що початково перебувала в орієнтаційному стані D_i . Формальний розгляд двійникування, як простого однорідного зсуву і запропонований на основі цього алгоритм пошуку його елементів дозволили знайти напрям μ_1 та площину зсуву N , вісь основної зони μ_2 , площину другого кругового перерізу K_2 та потужність кристалографічного зсуву s для випадків, коли орієнтаційні стани розділені композиційною площиною K_1 (W -доменна стінка), яка одночасно є площиною дзеркального відбиття між станами (набір можливих площин K_1 для кристалів зі структурою типу $GdFeO_3$ попередньо знайдено теоретико-груповим методом). Звідси, спираючись на існування спряженого двійникового зсуву в центросиметричних структурах, отримано ще

один набір елементів двійникового зсуву $*K_1 = K_2$, $*\mu_1 = \mu_2$, $*K_2 = K_1$, $*\mu_2 = \mu_1$, в результаті якого в орієнтаційному стані D_i також виникає стан D_j . В цьому випадку стани розділяє композиційна площина $K_1^* = K_2$ (тобто S -доменна стінка) і операцією симетрії “зв’язку” між станами є вісь другого порядку. Для розрахунків використовуються тільки параметри комірки сегнетоеластичної фази. Встановлено, що переорієнтація доменних станів в кристалах типу $GdFeO_3$ може відбуватись по двох спряжених системах двійникових зсувів. Перша з них вироджена і має елементи двійникового зсуву K_1 (110), μ_1 [$1\bar{1}0$], K_2 ($1\bar{1}0$) і μ_2 [110] та K_1^* ($1\bar{1}0$), μ_1^* [110], K_2^* (110) і μ_2^* [$1\bar{1}0$], а другу, невироджену, складають зсуви, серед елементів яких є два раціональні - K_1 {112} і μ_2 {111} для одного з них та μ_1^* {111} і K_2^* {112} для другого. Для кристалів $LaGaO_3$ і $NdGaO_3$ при кімнатній температурі знайдені елементи двійникового зсуву, які мають ірраціональні індекси Міллера і залежать від величини спонтанної деформації. Орієнтація S -доменних стінок, отримана цим методом, відрізнялась всього на $0,1^\circ$ від орієнтації, отриманої за методом Сапрієля.

Оскільки один і той самий орієнтаційний стан D_j може виникати в D_i внаслідок двох різних, майже взаємоперпендикулярних, спряжених між собою двійникових зсувів μ_1 та μ_1^* , то орієнтація стану D_i відносно системи координат орієнтаційного стану D_j для випадку, коли вони поєднані дзеркальним відбиттям (W -доменною стінкою), відрізняється від тої, коли вони пов’язані операцією повороту на 180° (S -доменна стінка). Розроблено алгоритм, що дозволив визначити розорієнтацію доменів в сегнетоеластичній фазі досліджуваних галатів неодиму та лантану для обох випадків.

Елементарна комірка кристалів зі структурою типу $GdFeO_3$ містить 4 формульні одиниці (просторова група $Pbnm$) і в порівнянні із об’ємом ідеальної перовскітної комірки (просторова група $Pm\bar{3}m$), яка містить тільки 1 формульну одиницю, більша у 4 рази. В цих кристалах слід очікувати трансляційні стани, які виникають внаслідок втрати елементів трансляції ідеальної перовскітної комірки $Pm\bar{3}m$. Теоретико-груповий аналіз просторових груп параеластичної ($Pm\bar{3}m$) та сегнетоеластичної фази ($Pbnm$) дозволив встановити, що в кристалах з кристалічною структурою типу $GdFeO_3$ можливі 6×4 трансляційні стани. Існування 6 орієнтаційних станів в ромбічних кристалах типу $GdFeO_3$ викликано пониженням симетрії точкової групи $m\bar{3}m$ ідеальної перовскітної комірки до точкової групи mmm , а можливість існування в кожному з 6 орієнтаційних станів 4 різних

трансляційних станів зумовлено втратою операцій трансляції цієї ж перовскітної комірки. Операціями зв'язку між орієнтаційними станами в сегнетоеластичній фазі є площини ковзаючого відбиття, гвинтові осі та інші, які є послідком операцій точкової групи та трансляції. Крім того, в межах одного і того самого орієнтаційного стану можлива наявність іншого типу границь, а саме границь між трансляційними станами (антифазними доменами). Оскільки серед елементів, що пов'язують трансляційні стани, є площини відбиття, паралельні до граней ромбічної комірки, то слід очікувати, що границі між антифазними доменами будуть паралельними до площин (001), (010) та (100) ромбічної комірки або будуть їх комбінацією.

На основі схематичних представлень кристалічної структури досліджуваних кристалів (використана класифікація поворотів кисневих октаедрів Глезера) та користуючись знайденими елементами зв'язку між можливими ситуаціями T_1 - T_2 , побудовані схеми кристалічної структури відповідних пар трансляційних станів для галату неодиму.

У п'ятому розділі приведено результати експериментального дослідження доменної структури галатів лантану та неодиму. Рентгенографічними методами та методами оптичної мікроскопії визначено просторову орієнтацію доменних стінок та розорієнтацію між сусідніми орієнтаційними станами. Співставлення отриманих результатів із теоретично передбачуваними параметрами дозволило однозначно ідентифікувати спостережувану доменну структуру досліджуваних підкладкових матеріалів. Підтверджено наявність і ідентифіковано двійникові ламелі з W доменними стінками $\{110\}$ та $\{112\}$. Вперше виявлено і ідентифіковані двійникові ламелі із S доменними стінками близькими при кімнатній температурі до $\{121\}$ в LaGaO_3 та $\{2,3\ 3,3\ 1\}$ в NdGaO_3 . Дослідження температурної поведінки цих стінок підтвердила зміну їх просторової орієнтації із зміною температури. Приведено результати, отримані при рентгенодифракційних дослідженнях відхилення кристалографічних площин від поверхні пластин NdGaO_3 в області двійникових ламелей з різними композиційними площинами та "матричної" частини. Встановлено, що в межах похибки 1-3% отримані результати узгоджуються з теоретично передбачуваними величинами розорієнтації орієнтаційних станів, знайдених на основі теорії механічного двійникування.

Шостий розділ присвячений питанням апробації підкладок галату неодиму різної орієнтації та аналізу можливості використання для формування джозефсонівських слабих зв'язків в плівках ВТНП різних варіантів “бікристалічних” підкладок з температурно стабільною *W*-доменною стінкою, яка служить границею розділу.

На противагу SrTiO_3 , який володіє ідеальною перовскітною коміркою, рідкісноземельні галати мають деформовану структуру перовскіту, що дозволило для епітаксії плівок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) запропонувати підкладки NdGaO_3 з орієнтацією (001) та зрізи {110}, які є гранями псевдоперовскітної комірки. Дослідження θ - 2θ дифрактограм та φ -сканів від рефлексів (102) і (012) YBCO плівок, синтезованих при однакових умовах на підкладках (001) та (110) галату неодиму, підтвердили *c*-орієнтацію отриманої плівки на (001) зрізі та *a*-орієнтацію на (110). Встановлено, що в площині підкладки осі плівки YBCO орієнтуються вздовж осей псевдоперовскітної комірки NdGaO_3 . Використання ізоструктурного до досліджуваних галатів кристалу $(\text{Y,Nd})\text{AlO}_3$ як підкладкового матеріалу для ВТНП Ві-системи, дозволило отримати однофазні високоорієнтовані плівки складу $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,4}\text{Ca}_{1,07}\text{Cu}_{1,88}\text{O}_4$.

Пониження густини критичного струму у плівках ВТНП, викликане наявністю двійникових границь у підкладці, дає підставу для цілеспрямованого використання цього впливу з метою формування джозефсонівського слабого зв'язку. З буль галату неодиму, вирощених методом Чохральського, отримано підкладки порівняно великих розмірів ($S > 25 \text{ мм}^2$), що містили одну *W*-стінку ({110} або {112}) (“бікристалічні” підкладки). Аналіз усіх можливих варіантів “бікристалічних” підкладок показав, що в усіх випадках наявність двійникової границі в підкладці може зумовити тільки малокутові ($< 2^\circ$) або близькі до 90° зернові границі в синтезованій плівці ВТНП, чого в свою чергу недостатньо для виникнення джозефсонівського слабого зв'язку між такими зернами ВТНП. Більш суттєвим є температурний вигин частин “бікристалічної” підкладки при охолодженні структури підкладка-плівка ВТНП від температур синтезу до робочих (азотних) температур. Цей вигин, зумовлений анізотропією термічного розширення галату неодиму, викликає локальні напруження стиску чи розтягу в плівці ВТНП на границі двох частин бікристалічної підкладки, що зумовлює пониження густини критичного струму в плівці ВТНП. Виходячи з різної мікротвердості поверхонь

(001) та (110) галату неодиму, а значить різної швидкості хімічного чи іонного травлення, запропоновано використати "бікрystalічні" підкладки з різною орієнтацією поверхонь (001) та (110) для формування сходинки на границі розділу частин підкладки безпосередньо травленням без будь-яких фотолітографічних процесів. Цим можна упростити стандартну технологію отримання "ступінчатих" джоєфсонівських переходів і, можливо, усунути основні недоліки цього методу - неконтрольованість та невідтворюваність електричних параметрів переходу.

ВИСНОВКИ

1. Рентгенодифракційні дослідження, вивчення спектрів комбінаційного розсіювання та інфрачервоного поглинання засвідчили, що кристали NdGaO_3 і LaGaO_3 при кімнатній температурі володіють кристалічною структурою типу GdFeO_3 (просторова група Pbnm). Уточнено позиції іонів та проаналізовано характер спотворень ідеальної перовскітної структури, в результаті якого виникає даний структурний тип.
2. Аномальне зростання діелектричних втрат NdGaO_3 з пониженням температури при $T < 190\text{K}$ зумовлене перебудовою (зміна довжини в напрямку $\langle 001 \rangle$ складає $0,024\%$) кристалічної структури при фазовому переході першого роду в області $195\text{-}230\text{ K}$. Виявлений перехід зумовлює наявність локальних максимумів на температурних залежностях тангенса діелектричних втрат на радіочастотах, відхилення ходу температурної поведінки магнітної сприйнятливості від закону Кюри-Вейса.
3. Теоретико-груповим аналізом точкових груп $m\bar{3}m$ та $m\bar{3}m$ встановлено, що в кристалах зі структурою типу GdFeO_3 можливі 6 різних орієнтаційних станів, які пов'язані між собою елементами симетрії 2-го ($m_x, m_y, m_{xz}, m_{-xz}, m_{yz}, m_{-yz}, 2_x, 2_y, 2_{xz}, 2_{-xz}, 2_{yz}, 2_{-yz}$) та 4-го порядків ($4_z, 4_z^3, \bar{4}_z, \bar{4}_z^3$). В цих кристалах між станами можливі W -доменні стінки по ретикулярних кристалографічних площинах сімейств $\{110\}$ та $\{112\}$, а також перпендикулярні до них стінки S -типу, орієнтація яких за допомогою даного методу не визначається.
4. Виходячи з умови механічної сумісності орієнтаційних станів, орієнтація S -доменних стінок в кристалах типу GdFeO_3 визначається співвідношенням компонент тензорів спонтанної деформації і при кімнатній температурі для LaGaO_3 та NdGaO_3 є близькою до $\{0,95\ 1,95\ 1\}$ та $\{2,27\ 3,27\ 1\}$ відповідно. Зі зміною

- спонтанної деформації дані стінки обертаються навколо прямих сімейства $\langle 111 \rangle$, що відповідають осям 2-го порядку ідеальної перовскітної структури.
5. Переорієнтація доменних станів у кристалах типу GdFeO_3 може відбуватись по двох спряжених системах двійникових зсувів. Перша з них вироджена і має елементи двійникового зсуву K_1 (110), μ_1 $[1\bar{1}0]$, K_2 ($1\bar{1}0$) і μ_2 [110] та K_1^* ($1\bar{1}0$), μ_1^* [110], K_2^* (110) і μ_2^* $[1\bar{1}0]$, а другу, невироджену, складають зсуви, серед елементів яких є два раціональні - K_1 {112} і μ_2 {111} для одного з них та μ_1^* {111} і K_2^* {112} для другого. Для переорієнтації станів необхідні додаткові розвороти кисневих октаедрів та зміщення іонів А, характер яких залежить від трансляційного стану домена, в який відбувається переорієнтація кристалу.
 6. Формальний розгляд двійникування як однорідного зсуву і запропонований на основі цього алгоритм пошуку елементів двійникового зсуву (серед них S-доменних стінок) дав результати, які добре узгоджуються з параметрами доменної структури, розрахованими на основі методу тензорів спонтанних деформацій та експериментально знайденими орієнтаціями S-доменних стінок в LaGaO_3 та NdGaO_3 . Метод може бути застосований для інших центросиметричних сегнетоеластиків.
 7. В залежності від орієнтації доменної стінки орієнтаційні стани в кристалах GdFeO_3 зазнають додаткових розворотів, що експериментально підтверджено рентгенодифракційними дослідженнями розорієнтації двійникових ламелей в NdGaO_3 .
 8. Теоретико-груповий аналіз просторових груп ідеальної перовскітної структури $Rm\bar{3}m$ та сегнетоеластичної $Pbnm$ дозволив передбачити розбиття кожного орієнтаційного стану кристалів GdFeO_3 на 4 різні антифазні домени (трансляційні стани). Дане явище в кристалах типу GdFeO_3 зумовлене втратою операцій трансляції перовскітної комірки, які стають операціями “зв’язку” між антифазними доменами орієнтаційного стану.
 9. Поляризовані спектри пропускання NdGaO_3 та їх температурна поведінка в області електронних переходів з енергетичних рівнів терму $^4I_{9/2}$ на синглетний рівень $^2P_{1/2}$ дозволили встановити положення збуджених рівнів терму $^4I_{9/2}$ іону Nd^{3+} , які складають 90; 180; 424 та 550 cm^{-1} .
 10. Фотохромний ефект в кристалах LaGaO_3 пов’язується з перезарядкою наявної в кристалі неконтрольованої домішки заліза.

11. Використання рідкісноземельних галатів і алюмінітів як підкладкових матеріалів дозволило отримати сильно текстуровані плівки ВТНП з орієнтацією псевдоперовскітної комірки підкладкового матеріалу. Перспективним для цілеспрямованого отримання джоєфсонівських переходів у плівках ВТНП може бути використання "бікристалічних" підкладок NdGaO_3 певної конфігурації з доменною стінкою як границею розділу.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА

ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

- 1) Болеста И.М., Гальчинский А.В., Матковский А.О., Савицкий Д.И., Сольский И.М., Сугак Д.Ю., Убизский С.Б. Радиационно- и термостимулированные процессы в монокристаллах LaGaO_3 // Неорганические материалы. - 1993.- Т.29, № 2. - С. 294-295.
- 2) Гришин А.М., Гусаков Г.В., Мухин А.Б., Старостюк Н.Ю., Савицкий Д.И., Сыворотка И.М. Однофазные сверхпроводящие пленки $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ на подложках $(\text{Y,Nd})\text{AlO}_3$ // Письма в ЖЭТФ.- 1993.- Т.57, № 8.- С. 498-502.
- 3) Ubizskii S.B., Vasylechko L.O., Savytskii D.I., Matkovskii A.O., Syvorotka I.M. The crystal structure and twinning of neodymium gallium perovskite single crystals // Supercond. Sci. Technol. - 1994.- V.7.- P.766-772.
- 4) Савицкий Д.И., Убизский С.Б., Василечко Л.О., Матковский А.О., Сыворотка И.М. Исследование двойниковой структуры монокристаллов LaGaO_3 // Функциональные материалы.- 1994.- Т. 1, № 2.- С. 55-59.
- 5) Савицкий Д.И., Убизский С.Б., Василечко Л.О., Матковский А.О. Модели двойников в ромбическом кристалле LaGaO_3 // Кристаллография.- 1996.- Т.41, № 5.- С. 902-906.
- 6) Savytskii D.I., Ubizskii S.B., Vasylechko L.O., Syvorotka I.M., Matkovskii A.O. Orientation states in rhombic NdGaO_3 // Acta Physica Polonica. A.-1997.-V.92, № 1.- P.231-236.
- 7) Savytskii D.I., Sugak D.Yu., Matkovskii A.O., Suchocki A., Savytskii I.V., Dzhala V.I., Kaczor P. Optical spectroscopy and symmetry of NdGaO_3 // Proc. SPIE Solid State Crystals: Growth and Characterization.- 1996.- V. 3178.- P.283-286.
- 8) Savytskii D.I., Ubizskii S.B., Vasylechko L.O., Matkovskii A.O., Syvorotka I.M. Investigation of twinning in the perovskite-like substrate materials and their influence

on growth of the HTSC films // Proc. VIII Trilateral German-Russian-Ukrainian Seminar on High-Temperature Superconductivity.- Lviv (Ukraine).- 1995.- P6-9.

- 9) Savytskii D.I., Ubizskii S.B., Vasylechko L.O., Matkovskii A.O. Crystallography of twins in orthorhombic perovskites of the ABO_3 type // Proc. 15-th General Conf. of the Condensed Matter Division.- Baveno-Stresa (Italy).- 1996.- V.20A.- P.177.
- 10) Savytskii D.I., Ubizskii S.B., Matkovskii A.O., Syvorotka I.M., Vasylechko L.O. Influence of twins in substrate on HTSC films properties // IX Trilateral German-Russian-Ukrainian Seminar on High-Temperature Superconductivity.- Gabelbach (Germany).- 1996.- A-21.

Савицький Д.І. Кристалічна структура, орієнтаційні стани та властивості рідкісноземельних галатів. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 - фізика напівпровідників та діелектриків.- Львівський державний університет імені Івана Франка, Львів, 1997.

Дисертацію присвячено теоретичному та експериментальному дослідженням сегнетоеластичної доменної структури рідкісноземельних галатів зі структурою типу $GdFeO_3$. Методами рентгенівської дифракції, інфрачервоної спектроскопії та комбінаційного розсіювання уточнена просторова симетрія галату неодиму при кімнатній температурі. Встановлена наявність в кристалах $NdGaO_3$ в області 195-230K структурного фазового переходу I-го роду. Досліджені діелектричні, оптичні та магнітні властивості галатів неодиму та лантану. Запропоновано використати для формування джозефсонівських переходів в плівках високотемпературних надпровідників "бікристалічні" підкладки $NdGaO_3$ з температурно стабільними доменними стінками як границею розділу.

Ключові слова: доменна структура, фазовий перехід, перовскіт, $NdGaO_3$, $LaGaO_3$, коливні спектри, ВТНП.

Савицький Д.И. Кристаллическая структура, ориентационные станы и свойства редкоземельных галлатов. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков.- Львовский государственный университет имени Ивана Франка, Львов, 1997.

Диссертация посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию сегнетоэластической доменной структуры редкоземельных галлатов со структурой типа $GdFeO_3$. Методами рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния уточнена пространственная симметрия галлата неодима при комнатной температуре. Установлено наличие в кристаллах $NdGaO_3$ в области 195-230К структурного фазового перехода I-го рода. Исследованы диэлектрические, оптические и магнитные свойства галлатов неодима и лантана. Предложено использовать для формирования джозефсоновских переходов в пленках высокотемпературных сверхпроводников "бикристаллические" подложки $NdGaO_3$ с температурно стабильными доменными стенками в качестве границы раздела.

Ключевые слова: доменная структура, фазовый переход, перовскит, $NdGaO_3$, $LaGaO_3$, колебательные спектры, ВТСП.

Savytskii D.I. Crystal structure, orientation states and properties of rare earth gallates.- Manuscript.

Thesis for a degree of candidate of physical and mathematical sciences by speciality 01.04.10 - physics of semiconductors and insulators. I.Franko State University, Lviv, 1997.

The dissertation is devoted to theoretical and experimental researches of ferroelastic domain structure of rare earth gallates with the $GdFeO_3$ structure type. The neodymium gallate space symmetry was refined at room temperature by methods of X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopies. It was revealed there is the first type structural phase transition in $NdGaO_3$ crystal at the 195-230 K temperature range. Dielectric, optical and magnetic properties of neodymium and lanthanum gallates are investigated. It is offered to use the "bicrystal" $NdGaO_3$ substrates with temperature stable domain walls as an interface for formation of Josephson junctions in high-temperature superconductor films.

Key words: domain structure, phase transition, perovskite, $NdGaO_3$, $LaGaO_3$, vibration spectra, HTSC.

AB 38.772
AB 38.772

Підписано до друку 22.10.1997 р. Формат 60х90/16. Друк офсет. Папір офсетн.
Умов. друк. арк. 1,20. Наклад 100 прим. Зам. 169.
ТОВ "Брати Сиротинські і К", Львів, вул. Коперніка, 17.