Физика низких температур, 1996, т. 22, № 5, с. 568–571

Сравнение структурных и сверхпроводящих свойств вискеров $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$

И. Г. Горлова

Институт радиотехники и электроники РАН, Россия, 103907, г. Москва ГСП-3, ул. Моховая, 11

В. Н. Тимофеев

Институт металлургии им. А. А. Байкова РАН, Россия, 117911, г. Москва, Ленинский проспект, 49

Проведено сравнительное исследование структурных и проводящих свойств вискеров $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (BSCCO). Образцы изучались в просвечивающем электронном микроскопе. Вискеры с поперечными размерами вплоть до 1×0,1 мкм — монокристаллы высокого качества. Некоторые образцы полностью свободны от дислокаций и содержат только сверхструктурные дефекты. Показано, что квазиодномерное поведение парапроводимости не связано с дислокациями. Однако избыточная проводимость сильно подавлена в образце с двойникованием. Возможной причиной анизотропии парапроводимости и одномерного поведения может быть существование сверхструктуры вдоль оси *b* в монокристаллах BSCCO.

Проведено порівняльне дослідження структурних і провідних властивостей віскерів $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (BSCCO). Зразки було вивчено в просвічуючому електронному мікроскопі. Віскери з поперечними розмірами аж до 1×0,1 мкм — монокристали високої якості. Деякі зразки повністю вільні від дислокацій і містять лише структурні дефекти. Показано, що квазіодновимірна поведінка парапровідності не пов'язана з дислокаціями. Але надмірна провідність сильно пригнічена в зразку з двійникуванням. Можливою причиною анізотропії парапровідності і одновимірної поведінки може бути існування надструктури уздовж вісів в монокристалах BSCCO.

Введение

Для исследования фундаментальных свойств анизотропных соединений высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) наиболее подходящим объектом являются монокристаллы. Особый интерес представляют нитевидные монокристаллы — вискеры, отличающиеся малыми поперечными размерами (вплоть до субмикронных) и высоким структурным совершенством. Вискеры системы BiSrCaCuO (BSCCO) были недавно синтезированы [1], и начато изучение их структурных и сверхпроводящих свойств. Вискеры BSCCO растут в направлении кристаллографической оси *a*, вдоль оси *b* наблюдается несоизмеримая сверхструктура [2]. Обнаружено, что зависимость сопротивления от температуры $R(T)$, измеренная в направлении роста вискеров, отклоняется от линейного закона гораздо сильнее, чем $R(T)$ объемных монокристаллов BiSrCaCuO [3], причем избыточная проводимость в некотором интервале температур соответствует формуле Асламазова—Ларкина для одномерного случая [3,4]. Природа одномерного поведения пока не ясна.

Слоистая кристаллическая структура ВТСП является причиной многих их характерных свойств. Например, в наиболее анизотропных соединениях BiSrCaCuO и TlBaCaCuO установлен двухмерный характер флуктуационной проводимости [5,6]. Одномерный характер сверхпроводящих флуктуаций вдоль оси *a* может быть обусловлен одномерным элементом кристаллической структуры соединения BiSrCaCuO — сверхструктурой вдоль оси *b* [3]. Измерения анизотропии проводимости в плоскости *ab* монокристаллов BSCCO методом Монтгомери не противоречат этому предположению [7]. Однако при исследовании флуктуационных явлений в BSCCO до сих пор практически не различался вклад кристаллографических направлений *a* и *b*. Роль сверхструктуры в высокотемпературной проводимости и ее влияние на флуктуационную проводимость пока не изучены.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование структурных и проводящих свойств вискеров $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ с целью выяснения влияния сверхструктуры и ростовых дефектов на характер флуктуаций.

Образцы и экспериментальные методики

Вискеры $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ были выращены из закаленной шихты методом, описанным в [3]. Размеры исследуемых образцов составляли

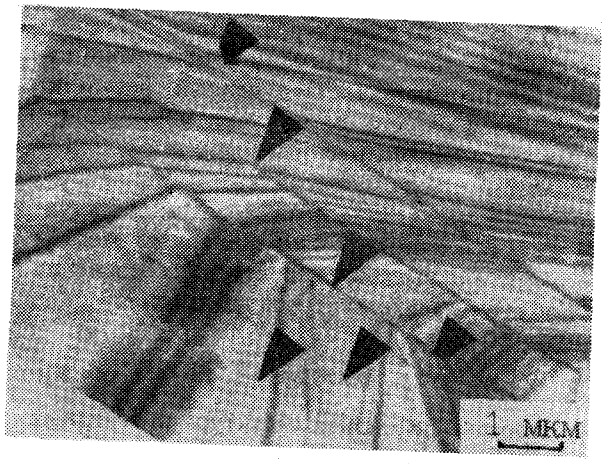
© И. Г. Горлова, В. Н. Тимофеев, 1996

(0,5–5 мм) × (1–15 мкм) × (0,1–0,5 мкм), их удельное сопротивление $\rho(300\ \text{K}) = 3\cdot10^{-4}$ Ом·см, температура сверхпроводящего перехода $T_c \approx 80$ K. Температурные зависимости сопротивления вдоль длины вискеров измерялись четырехзондовым методом. После измерения $R(T)$ образцы были перенесены на медную сетку и исследованы в просвечивающем электронном микроскопе JEM-1000 с ускоряющим напряжением 10^6 В. Это позволило изучать дефектную структуру кристаллов толщиной 0,1–0,5 мкм без предварительного утонения, которое могло бы внести дополнительные дефекты. Было исследовано примерно 30 вискеров. Для сравнения дефектной структуры нитевидных и объемных монокристаллов $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ мы исследовали также пять объемных образцов, полученных методом спонтанной кристаллизации [5]. Их удельное сопротивление в плоскости ab $\rho(300\ \text{K}) = 2\cdot10^{-4}$ Ом·см, $T_c \cong 80$ K.

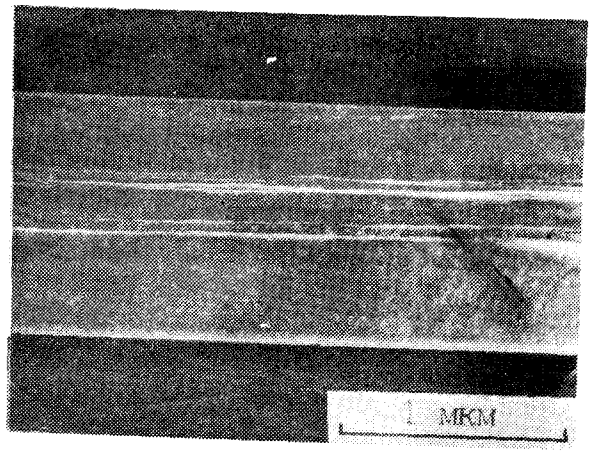
Результаты и обсуждение

Электронограммы объемных монокристаллов $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ и вискеров субмикронного сечения практически идентичны. Единственное найденное отличие заключается в том, что на электронограммах объемных монокристаллов наблюдаются запрещенные в пространственной группе $Bbmb$ рефлексы $(h00)$ и $(hk0)$ с нечетными h и k, а на большинстве вискеров их нет или они едва различимы.

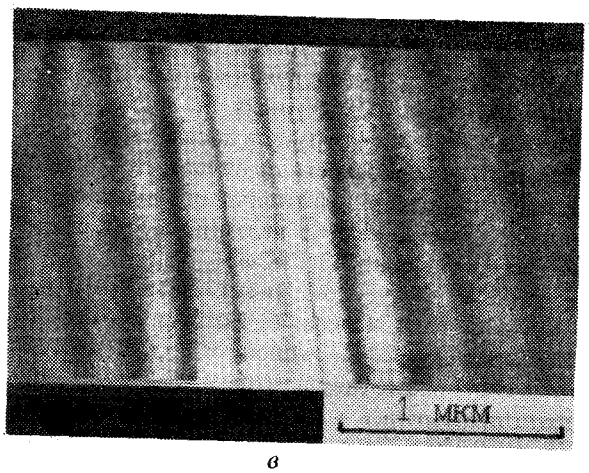
Сравнивая дефектную структуру объемных монокристаллов и вискеров, можно утверждать, что в объемных образцах более высокая плотность дислокаций и наблюдаются дислокационные сетки.



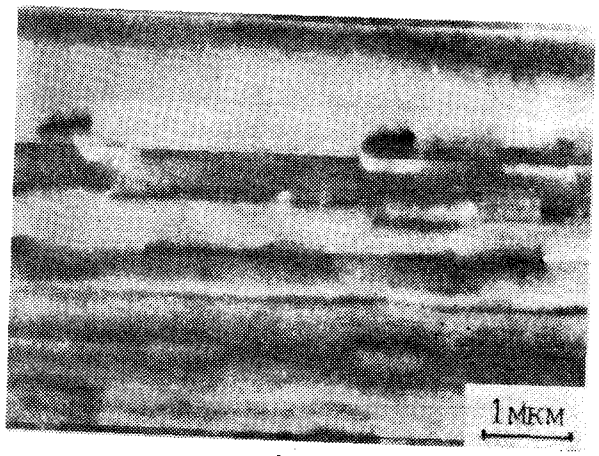
а



б



в



г

Рис. 1. Дефектная структура вискеров $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$. Ступеньки роста вдоль оси a (обозначены стрелками) на вискере шириной 11,5 мкм. Светлое поле (BF), увеличение 8 000 (электронномикроскопическое (EM) — 5 000) (*а*); вискер шириной 1,1 мкм с двумя продольными дислокациями. Темное поле (DF), увеличение 30 000 (EM×10 000) (*б*); вискер шириной 1,6 мкм без дислокаций. Видны только изгибные экстинкционные контуры DF×30 000 (EM×15 000) (*в*); дефекты сверхструктурного вискера шириной > 15 мкм. Видны также ступеньки роста BF (0211) ×12 000 (EM×6 000) (*г*).

На рис. 1,*а–в* представлены микрофотографии вискеров различного поперечного сечения, полученные в основных рефлексах. На рис. 1,*а* стрелками показаны ступеньки роста, которые часто присутствуют на поверхности широких (> 10 мкм) вискеров и являются сильными центрами пиннинга магнитных вихрей [8]. Вискеры шириной < 5 мкм, как правило, имеют идеально гладкую поверхность и содержат единичные дислокации, которые направлены преимущественно по направлению роста (рис. 1,*б*). В редких случаях наблюдались также поперечные дислокации и сетки дислокаций. На некоторых образцах не обнаружено ни одной дислокации (рис. 1,*в*).

Особо нужно отметить электронномикроскопическое изучение структуры монокристаллов BSCCO при наблюдении в сверхструктурных рефлексах. На всех образцах обнаружен контраст, связанный, по-видимому, с антифазными доменами, антифазными границами и сверхдислокациями. Пример такого контраста в рефлексе (0211) (последний индекс соответствует сверхструктуре) показан на рис. 1,*г*. Видно, что дефекты сверхструктуры вытянуты вдоль оси *a*. Их плотность в объемных монокристаллах значительно выше, чем в вискерах. Те же самые дефекты наблюдаются и в других сверхструктурных рефлексах, в основных рефлексах они не видны. Подобный контраст с шириной доменов ~ 0,02 мкм был обнаружен при изучении в сверхструктурных рефлексах квазиодномерных проводников с волной зарядовой плотности $NbSe_3$ и TaS_3 [9,10], его происхождение связывалось с нарушениями фазовой когерентности сверхструктуры.

С дислокациями вдоль оси *a* может быть связано одномерное поведение парапроводимости. Но сравнительное исследование $R(T)$ и дефектов структуры одних и тех же образцов показало, что эффект не зависит от наличия и направления дислокаций. Однако избыточная проводимость сильно подавлена в образце с двойникованием (из 30 исследованных вискеров обнаружен только один двойниковый). На рис. 2 показаны $R(T)$ и соответствующие электронограммы этого образца (рис. 2,*а*) и типичного вискера того же сечения ~1,5×0,1 мкм (рис. 2,*б*). Видно, что отклонение от линейности гораздо больше у вискера (рис. 2,*б*) и при 105 K < T < 140 K оно хорошо описывается теорией флуктуационной проводимости для одномерного сверхпроводника. Полученный результат указывает на то, что флуктуации могут носить разный характер вдоль направлений *a* и *b*, и подтверждает предположение, высказанное в [3], что одномерный характер сверхпроводящих флуктуаций вдоль оси *a* обусловлен одномерным элементом кристаллической структуры соединения BiSrCaCuO — сверхструктурой вдоль оси *b*.

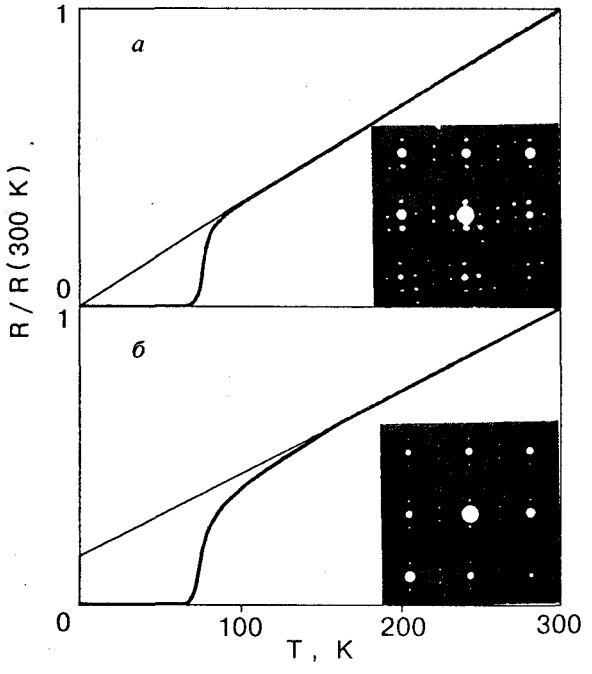


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления вдоль длины вискеров с поперечными размерами ~ 1,5×0,1 мкм^2: вискер с двойникованием (*а*); типичный вискер без двойников (*б*). На вставках представлены соответствующие электронограммы.

Выводы

Исследована дефектная структура нитевидных монокристаллов $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ и обнаружены следующие дефекты: ступеньки роста, дислокации, двойники и сверхструктурные дефекты. Вискеры с субмикронным поперечным сечением отличаются наиболее высоким структурным совершенством, большинство их них бездислокационные. Сравнительное изучение структурных и проводящих свойств одних и тех же образцов показало, что парапроводимость в плоскости *ab* анизотропна и одномерное поведение избыточной проводимости вдоль оси *a*, по-видимому, является внутренним свойством соединений BiSrCaCuO.

Авторы благодарны А. М. Никитиной и В. У. Антохиной за синтез высококачественных образцов, Ю. И. Латышеву, С. Г. Зыбцеву и В. Я. Покровскому за обсуждение результатов.

Работа проводилась в рамках Госпрограммы по ВТСП (проект 93046). Исследования частично поддержаны Международным научным фондом (грант № M8B300).

1. I. Matzubara, H. Kageyama, H. Tanigawa, T. Ogura, H. Yamashita, and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1121 (1989).
2. A. Krapf, G. Lacayo, G. Kastner, W. Kraak, N. Pruss, H. Thiele, H. Dwelk, and R. Herrmann, *Supercond. Sci. Technol.* **4**, 237 (1991).
3. Yu. I. Latyshev, I. G. Gorlova, A. M. Nikitina, V. U. Antokhina, S. G. Zybtsev, N. P. Kukhta, and V. N. Timofeev, *Physica* **C216**, 471 (1993).
4. X. F. Chen, M. J. Marone, G. X. Tessema, M. J. Skove, M. V. Nevitt, D. J. Miller, and B. J. Veal, *Phys. Rev.* **B48**, 1254 (1993).
5. S. N. Artemenko, I. G. Gorlova, abd Yu. I. Latyshev, *Phys. Lett.* **A138**, 428 (1989).
6. D. H. Kim, A. M. Goldman, J. H. Kang, K. E. Gray, and R. T. Kampwirth, *Phys. Rev.* **B39**, 12275 (1989).
7. S. Martin, A. T. Fiory, R. M. Fleming, L. F. Shneemeyer, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2194 (1988).
8. Л. Я. Винников, Л. Я. Гуревич, Ю. И. Латышев, А. М. Никитина, А. В. Антохина, М. П. Лисицкий, Н. П. Кухта, *Письма в ЖЭТФ* **57**, 247 (1993).
9. K. K. Fung and Steeds, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1696 (1980).
10. C. H. Chen and R. M. Fleming, *Solid State Commun.* **48**, 777 (1983).

Comparison of structural and superconducting properties of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ whiskers

I. G. Gorlova and V. N. Timofeev

The results of a combined study of the structural and conductive properties of BSCCO (2212) whiskers are reported. After electrical measurements the samples are examined by transmission electron microscopy. The whiskers with transverse dimensions as small as $1\times0.1\,\mu m^2$ are single crystals of high quality. Some of the samples are free of dislocations, and contain only superstructure defects. It is found that the quasi-one-dimensional behavior of the paraconductivity is independent of the presence of dislocations. However, the excess conductivity is suppressed in the twinned whiskers. The existence of superstructure along the *b*-direction in BSCCO crystal could be a possible reason for the *ab* plane paraconductivity anisotropy, resulting in the one-dimensional conducting fluctuations.